

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

АНДРЕЕВ АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СБС-МОДИФИЦИРОВАННЫХ
БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КАЧЕСТВА
БИТУМНОЙ ОСНОВЫ, ПОЛУЧЕННОЙ НА РАЗЛИЧНЫХ НПЗ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент
Тыщенко Владимир Александрович

Самара – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ.....	11
1.1 Немодифицированные битумы.....	11
1.1.1 Химический состав, структура и свойства нефтяных битумов....	12
1.1.2 Промышленные технологии производства дорожных битумов...	15
1.1.3 Качественные показатели дорожных битумов.....	18
1.1.4 Факторы, влияющие на качественные показатели дорожных битумов.....	27
1.1.4.1 Природа и состав сырья.....	27
1.1.4.2 Технологические параметры процесса.....	29
1.2 Модифицированные битумные вяжущие.....	32
1.2.1 Способы модифицирования битумных вяжущих.....	35
1.2.2 Качественные показатели модифицированных битумных вяжущих, регламентируемые действующими государственными стандартами.....	40
1.2.3 Факторы, влияющие на качественные показатели модифицированных битумных вяжущих.....	48
1.2.3.1 Качество битумной основы.....	48
1.2.3.2 Применяемые пластификаторы.....	50
1.2.3.3 Применяемые модификаторы.....	52
1.2.3.4 Технологические параметры процесса.....	58
Выводы к главе 1.....	60
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	62
2.1 Объекты исследований.....	62

2.2 Оборудование и методы исследований.....	65
2.2.1 Оборудование для приготовления модифицированного вяжущего.....	65
2.2.2 Методика получения лабораторных образцов модифицированных битумов с СБС.....	66
2.2.3 Оборудование для исследования вяжущих.....	67
ГЛАВА 3 СРАВНЕНИЕ КАЧЕСТВА БИТУМОВ (БИТУМНЫХ ОСНОВ), ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ НПЗ.....	75
3.1 «Классические» физико-механические характеристики.....	76
3.2 Исследования по методологии «Суперпэйв».....	82
Выводы к главе 3.....	88
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА БИТУМНЫХ ОСНОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ.....	89
4.1 Подбор состава и приготовление образцов модифицированных битумных вяжущих.....	89
4.2 Поиск корреляций между качеством битумных основ и эксплуатационными характеристиками модифицированных битумных вяжущих.....	90
4.2.1 Температура размягчения и глубина проникания иглы при 25 °С	90
4.2.2 Температура размягчения и температура хрупкости.....	92
4.2.3 Предельные температуры ТДЭ, интервал пластичности и температурный диапазон эксплуатации.....	93
4.3 Взаимосвязь показателей качества полимерно- модифицированных битумных вяжущих и группового химического состава исходных битумных основ.....	100
4.3.1 Показатели, характеризующие тепло- и морозостойкость.....	100
4.3.2 Эластичность.....	109

Выводы к главе 4.....	111
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕХАНИЗМА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ ОТ КАЧЕСТВА ИСХОДНОЙ БИТУМНОЙ ОСНОВЫ.....	112
5.1 Система классификации битумных основ.....	112
5.2 Влияние пластификатора на свойства ПМБ, полученных из битумных основ с разным групповым химическим составом.....	120
Выводы к главе 5.....	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131
Приложение.....	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Одним из наиболее актуальных направлений в решении задачи повышения эксплуатационных свойств дорожных покрытий является модификация применяемого битумного вяжущего полимерными добавками, направленная на расширение температурного интервала его надежной работы. Использование модифицированных вяжущих в полной мере отвечает целям национального проекта «Безопасные и качественные автомобильные дороги», Указу Президента Российской Федерации от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года», а также задачам государственной целевой программы «Развитие транспортной системы России», в соответствии с которой в стране к 2030 г. должно появиться не менее 20 тысяч километров дорог, отвечающих современным требованиям.

В общем виде полимерно-модифицированный битум представляет собой трехкомпонентную систему – битумная основа/пластификатор/полимер – и качество конечного продукта зависит от характеристик каждого отдельного компонента. При этом промышленные партии полимера и пластификатора (в рамках одной марки) хоть и имеют колебания качества, однако они незначительны и не оказывают существенного влияния на свойства получаемого модифицированного вяжущего. Что же касается основного компонента – битумной основы – то в этом случае ситуация совсем другая. В настоящее время в качестве битумной основы применяются товарные битумы по ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014. При этом известно, что даже при полном соответствии требованиям ГОСТ показатели качества битума одной марки могут значительно различаться. Это особенно актуально при сравнении битумов, полученных на разных НПЗ с использованием различной сырьевой базы. В условиях динамичного роста производства модифицированных вяжущих в России, обусловленного в том числе включением их в проектную документацию на строительство и реконструкцию автомобильных дорог, увеличения рынка и

возрастания конкуренции, появляется экономическая целесообразность изменения подхода к выбору основного компонента сырья для их получения. Изучение влияния качества битумной основы на характеристики получаемого полимерно-битумного продукта с выявлением соответствующих зависимостей позволит обеспечить возможность прогнозирования его свойств на стадии приготовления основы, осуществляя ее подбор с учетом выбранного назначения конечного продукта, а также готовить битумный полуфабрикат целевого назначения, обладающий всеми требуемыми свойствами, без необходимости его паспортизации в качестве товарного битума. Это окажет положительное влияние как на качество, так и на себестоимость конечного модифицированного продукта, а значит и дорожных покрытий в целом, а также расширит номенклатурный перечень продукции, предлагаемой производителями битумов. Таким образом, формируются условия для обеспечения высокого синергетического эффекта от углубления кооперации двух отдельных процессов: производства нефтяного битума (битумной основы) и производства модифицированного битумного вяжущего.

Степень разработанности темы исследования

Битумное направление заслуженно занимает одну из ключевых позиций в науке по своей значимости для экономического развития государства. В нашей стране сформировалось несколько научных школ, занимающихся изучением и внедрением в производство актуальных и перспективных битумных материалов и технологий. Издается большое количество трудов – монографий, статей и др. – посвященных данной тематике, расширяя богатую научную базу, сформированную в своей основной массе в середине 20 века.

Вопросы улучшения качества вяжущих материалов для дорожного строительства, включая разработку способов его регулирования, отражены в работах таких ученых, как Л.М. Гохман, Т.С. Худякова, В.Д. Галдина, А.А. Гуреев, И.Б. Грудников, Э.Г. Теляшев, Д.А. Розенталь, А.Ф. Кемалов, А.С. Колбановская, А.В. Руденский, З.И. Сюняев, Ю.А. Кутьин, Г.А. Бонченко и др.

К настоящему времени проделан значительный объем работ, направленных на преодоление главного препятствия для масштабного использования модифицированных вяжущих в нашей стране – высокой себестоимости получаемых материалов. Импортным полимерам успешно подбираются отечественные аналоги, проводится большое количество исследований по расширению перечня применяемых модификаторов, включая вторичные материалы, совершенствуются технологические способы производства и т.п.

При этом, тема зависимости эксплуатационных характеристик модифицированных битумных вяжущих, определяемых в соответствии с методологией «Суперпэйв», от качества исходных битумных основ, получаемых на отечественных НПЗ, остается малоизученной. Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, основаны на актуализированных данных по качеству промышленных сырьевых компонентов ряда заводов ПАО «НК «Роснефть» с учетом тенденций их развития и направлены на изучение влияния исходной битумной основы на качество получаемого модифицированного продукта.

Целью диссертационной работы является выявление прогностических закономерностей, обеспечивающих возможность эффективного прогнозирования свойств битумного вяжущего, модифицированного СБС-полимером, на основе данных по качеству исходной битумной основы.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- проведение экспериментальных исследований промышленных образцов битумных материалов производства нескольких отечественных НПЗ;
- наработка и исследование лабораторных образцов полимерно-модифицированных битумов (ПМБ);
- формирование массива статистических данных и его аналитическая обработка;
- установление и анализ закономерностей, характеризующих зависимость эксплуатационных свойств полимерно-битумных вяжущих от качества исходной битумной основы, разработка механизма практического использования выявленных зависимостей.

Научная новизна

1. На основе массива статистических данных выявлен и показан ряд зависимостей ключевых реологических характеристик битумного вяжущего, модифицированного стирол-бутадиеновым блоксополимером (СБС), от показателей качества исходной битумной основы, полученной в промышленных условиях на сырьевой базе различных регионов РФ.

2. По результатам оценки взаимосвязи «классических» физико-химических показателей модифицированных и немодифицированных вяжущих с реологическими характеристиками по системе «Суперпэйв» (Superpave) показано, что эффективность ее использования при описании высокотемпературных свойств (теплостойкости) выше, чем для низкотемпературных (морозостойкости).

3. Впервые проведена экспериментальная оценка влияния группового химического состава битума на его вязкоупругие свойства, определяемые в соответствии с методиками, регламентированными ГОСТ Р 58400.1-2019, до и после модифицирования стирол-бутадиеновым блоксополимером, показавшая возможность эффективного прогнозирования эксплуатационных характеристик получаемых продуктов.

4. Предложена оригинальная система классификации битумных основ, предназначенных для приготовления модифицированных вяжущих, от группового химического состава с разделением на категории по их предпочтительному использованию на основании прогнозируемых эксплуатационных характеристик.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании и экспериментальном подтверждении возможности прогнозирования свойств полимерно-модифицированных битумных вяжущих на основе характеристик исходных битумных основ (битумов, гудронов). Установленные закономерности изменения эксплуатационных свойств битумных вяжущих при модификации стирол-бутадиеновым блоксополимером позволили разработать систему классификации битумных основ и предложить наиболее эффективные варианты их использования для каждого конкретного случая.

Практическая значимость работы заключается в разработке системы классификации битумных основ, предназначенных для модификации, учитывающей современные методы испытаний и позволяющей выбирать оптимальные рецептурные решения уже на стадии подбора битумной основы. Выявленные зависимости реологических характеристик модифицированных и немодифицированных битумных вяжущих от группового химического состава позволяют адаптировать предлагаемый механизм прогнозирования к применению на разных производственных площадках. Разработанная система внедрена в план учебного процесса кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Экспериментально показана возможность снижения содержания масла (пластификатора) в составе модифицированного вяжущего за счет подбора оптимальной битумной основы, что является одним из способов оптимизации себестоимости ПМБ и способствует расширению их использования в дорожно-строительной отрасли.

Методология и методы исследования

Методология исследования основывалась на сочетании эмпирических и теоретических методов. На основе теоретической проработки вопросов исследования осуществлялось планирование эксперимента, а его результаты послужили базой, предметом для применения других научных методов, в частности: анализа, обобщения и сравнения, индукции и дедукции.

Экспериментальные методы исследования включали определение характеристик битумных вяжущих в соответствии с действующими ГОСТ и ГОСТ Р.

Объектами исследования являлись битумные основы различного качества, произведенные в промышленных условиях на нескольких НПЗ, расположенных в разных регионах России, а также СБС-модифицированные битумные вяжущие, полученные из них в лабораторных условиях по заданной (стандартной) технологии.

Предметом научного исследования являлась взаимосвязь эксплуатационных характеристик полимерно-модифицированных битумных вяжущих и качества исходных битумных основ, оцениваемых по различным физико-химическим и реологическим показателям (методам испытаний).

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимости физико-механических и реологических характеристик модифицированных битумных вяжущих от свойств и состава исходного битумного сырья (битумных основ).

2. Система классификации битумных основ по их предпочтительному использованию на основании прогнозируемых эксплуатационных характеристик.

3. Перспективность применимости предложенных способов прогнозирования для оптимизации рецептурных решений по модификации битумов стирол-бутадиеновым блоксополимером (СБС-модификатором).

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях: «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса - X форум «Стратегия объединения» (Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2017), «XXXI-я ежегодная научная сессия международной ассоциации исследователей асфальтобетона» (Москва, МАДИ, 2019), «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка» (Москва, РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2019, 2020), 2-я международная практическая конференция «Сибирские дороги» (Иркутск, 2020).

Публикации

Основные результаты диссертации, изложены в 12 публикациях, из них 1 – в базах данных Scopus; 4 – в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 6 – в материалах научных конференций; получен 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из следующих основных разделов: введение, 5 глав, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы,

включающий 148 наименований. Работа изложена на 149 стр., включает 11 таблиц, 50 рисунков.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ И ПОЛИМЕРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

1.1 Немодифицированные битумы

В настоящее время наиболее распространенным вяжущим материалом, используемым в дорожном строительстве во всем мире, является нефтяной битум, поскольку по совокупности характеристик (доступность, стоимость, эффективность) он превосходит другие решения. При этом происходит постоянное развитие этой отрасли, совершенствование используемых технологий, повышение эксплуатационных качеств битума, в том числе и за счет его модификации. С другой стороны, развитие нефтепереработки в целом, охватывая одни процессы, обязательно по цепочке сказывается и на других, вынужденно меняя устоявшиеся условия производства.

Известно [1-4], что битум сегодня является далеко не самым маргинальным продуктом в корзине НПЗ, в связи с чем, основным направлением развития нефтеперерабатывающих предприятий является разработка и внедрение технологий, способствующих повышению глубины переработки нефти с максимальным отбором светлых фракций. Для обеспечения максимального отбора вакуумных газойлей - ценного сырья вторичных процессов нефтепереработки - проводятся реконструкции блоков вакуумной перегонки мазута. При этом получаемые гудроны существенно меняют свои свойства: возрастает вязкость, плотность, коксуемость, изменяется групповой химический состав в сторону снижения содержания масляных компонентов и увеличения содержания смол и асфальтенов [4-9].

Это приводит к определенным сложностям при производстве битумной продукции. Возникающие с повышением глубины переработки нефтяного сырья проблемы решаются за счёт оптимизации используемых технологий производства

нефтепродуктов, в том числе за счет модернизации технологии и адаптации производства нефтяных битумов к утяжеленным гудронам [4,10-15]. Это направление развития стало одним из приоритетных при получении битумов «классических» марок: БНД по ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014. Ввод в действие нового пакета стандартов – серии ГОСТ Р 58400 – привносит в устоявшиеся технологии производства битумов и битумных продуктов дополнительные нюансы. Меняются принципы марочной классификации, и значительно увеличивается перечень товарных марок. Достижение тех или иных характеристик требует основательной проработки применяемых технологических решений, предусматривая, в том числе, и возможность изменения свойств битума за счет введения какого-либо модификатора.

1.1.1 Химический состав, структура и свойства нефтяных битумов

Структура и состав нефтяных битумов характеризуются типами и соотношением высокомолекулярных углеводородов и содержащих различные элементы (серу, кислород, азот, соединения металлов) их производных [16-21]. Анализ элементного состава битумов показывает, что в среднем они содержат: углерода – 75-85% мас., водорода – до 12-15% мас., серы – от 0,5 до 8,0% мас., кислорода – от 0,2 до 4,0% мас., азота – до 0,4% мас. Содержание металлов – соединений железа, никеля, ванадия, кальция – находится на низком уровне: от следов до 0,2% мас. [10,21-23]. В зависимости от природы исходного сырья (нефти), а также технологии переработки углеводородный и элементный состав битумов может существенно различаться.

Элементный состав не дает точного представления о входящих в состав битумов химических соединениях, поэтому для этой цели определяют групповой химический состав. И хотя на сегодняшний день химический состав битумных вяжущих изучен в значительно меньшей степени по сравнению с их физическими и реологическими свойствами, в последнее время за счет активного внедрения

новых исследовательских методов и оборудования в этом направлении также достигнут существенный прогресс.

К методам исследования состава битумов в настоящее время относят: методики, основанные на действии селективных растворителей; адсорбционную хроматографию; термодиффузию; диализ; электрическое осаждение; аддукцию мочевиной; спектроскопию; микроскопию; электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс; рентгенографию и др. [24]. Часть из них уже нашли активное применение в методиках исследования битумных продуктов. Однако важно отметить, что использование разных методов исследования не всегда обеспечивает приемлемую прецизионность результатов [24-27]. В этой связи при проведении сравнительных исследований, как правило, используют результаты, полученные по одной методике.

В битумах можно выделить три ключевые группы углеводородов: масла, смолы и асфальтены. Дополнительно иногда выделяют карбены, карбоиды, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды [17,22,26,28].

Наиболее легкой частью в составе битумов являются масла, включающие парафино-нафтеновые и ароматические соединения. И если твердые, высокомолекулярные парафины, имеющие 26 и более атомов углерода, оказывают преимущественно негативное влияние на качество битумных продуктов, то маловязкие парафино-нафтеновые соединения имеют важное значение для низкотемпературных характеристик вяжущего. Ароматические соединения (с одним или несколькими бензольными кольцами), содержащиеся в битумах, способствуют лучшему растворению асфальтенов, а также дивинилстирольных сополимеров при модификации битумов, что позволяет существенно повысить эффективность вводимого полимера и получить ПБВ с развитой пространственной структурной сеткой [29-34].

Смолы представляют собой более сложные полициклические системы с молекулярной массой от 500 до 2000 [11,22,35], включающие ароматические, гетероциклические и циклопарафиновые соединения. В процессе окисления смолы выполняют функцию структурных блоков, из которых в результате

конденсации, полимеризации и дегидрогенизации формируются молекулы асфальтенов. Смолы оказывают положительное влияние на пластичность и адгезию битумов.

Асфальтены являются еще более высокомолекулярными соединениями, чем смолы (фактически они представляют собой продукт уплотнения смол), и характеризуются средней молекулярной массой от 900 до 6000. Их структура представляет собой ассоциированные блоки (пачки) из 5-6 двухмерных дискообразных слоев (гроздьев) полициклических систем [22,36-38]. Асфальтены растворимы в бензоле, четыреххлористом углероде и сероуглероде. В битуме они играют структурообразующую роль и значительно повышают его вязкость, прочность, жесткость [17,22,28].

Содержание карбенов и карбоидов в битумах, как правило, не превышает 1-3% [22]. Эти высокоуглеродистые соединения являются нежелательными, поскольку оказывают значительное негативное влияние на хрупкость битумов. Другие соединения, содержание которых в битуме также невелико (до 1%), это асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Они являются самыми полярными компонентами битума и влияют на интенсивность адгезии битума к минеральным (в особенности основным и карбонатным) породам [17,22].

Групповой химический состав определяет структуру и свойства битумов и может варьироваться в достаточно широких пределах. Согласно представлениям большинства научных школ [16,39-42], битумы являются дисперсной системой, где дисперсная фаза – это асфальтены, а дисперсионная среда – масла и смолы. В зависимости от их соотношения и, соответственно, реологического состояния, битумы принято разделять на три типа [16]:

- I тип – структура «гель»: коллоидная система с коагуляционной сеткой-каркасом из асфальтенов в дисперсионной среде. Как правило, битумы с такой структурой получают при окислении легких гудронов парафинистых нефтей и характеризуются хорошей теплостойкостью и достаточной низкой температурой хрупкости, что обеспечивает широкий интервал пластичности. Однако при этом

для таких битумов характерна низкая растяжимость, прочность и устойчивость к старению [6,22].

- II тип – структура «золь»: стабилизированная разбавленная суспензия асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде. Битумы этого типа получают из тяжелого сырья с высоким содержанием смол. Для них характерна высокая деформационная устойчивость и термостабильность. Но одновременно низкая теплостойкость и водостойкость.

- III тип – структура «золь-гель»: как можно понять из названия данный тип структуры является промежуточным между I и II типами. Дисперсионная среда здесь структурирована смолами в меньшей степени, чем в структуре «золь», но в большей, чем в структуре «гель». Битумы этого типа наиболее пригодны для дорожного строительства, поскольку сочетают в себе высокую прочность с хорошей тепло- и морозостойкостью [6,10,16,22].

1.1.2 Промышленные технологии производства дорожных битумов

Для производства нефтяных битумов применяют различные технологии, которые можно разделить на три группы [14,17,43]:

- глубокая разгонка мазута (концентрирование нефтяных остатков) с получением остаточных битумов;

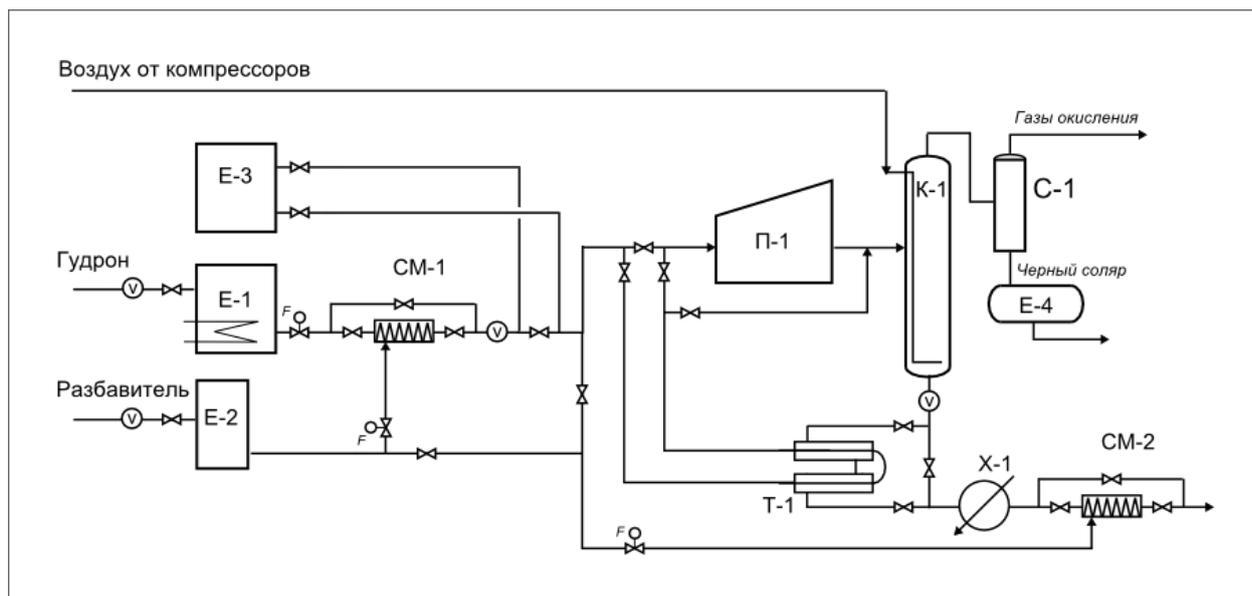
- окисление гудрона (или смесового сырья на его основе) кислородом воздуха с получением окисленных битумов;

- компаундирование нефтяных компонентов различной вязкости, как правило, переокисленных битумов с маловязкими неокисленными нефтепродуктами, с получением компаундированных битумов.

В нашей стране нефтеперерабатывающая промышленность ориентирована на переработку легких (или смешанных) нефтей, которые не подходят для получения остаточных битумов. По этой причине в России практически все битумные установки используют процесс окисления. Самой распространенной технологией производства битумов в промышленных условиях является

окисление гудрона (или смесового сырья на его основе) в пустотелых колоннах с прямым получением товарного продукта, либо с получением окисленной битумной основы и последующим компаундированием. Битумы, используемые в настоящем исследовании, также были получены по этой технологии.

Принципиальная схема производства битумов, используемая на большинстве отечественных НПЗ, изображена на Рисунке 1 [16,17,44].



E-1 – емкость для основного сырьевого компонента (гудрона); E-2 – емкость для пластифицирующего компонента; E-3 - емкость для смесового сырья; SM-1, SM-2 – поточный смеситель; П-1 – печь нагрева сырья; Т-1 – теплообменник «сырье/битумная основа»; К-1 – колонна окисления; С-1 – сепаратор для разделения газов окисления и черного соляра; E-4 – емкость для сбора черного соляра; X-1 – холодильник для охлаждения битумной основы из К-1

Рисунок 1 - Принципиальная схема промышленной установки по получению окисленных битумов

Особенностями технологии получения битумов по представленной схеме являются:

- возможность подготовки сырья окисления путем введения в гудрон дополнительного компонента с последующим перемешиванием в статическом поточном смесителе СМ-1 и усреднением в буферной емкости Е-3;

- возможность частичной рекуперации тепла, выделяемого в процессе окисления, в теплообменнике Т-1;

- возможность получения компаундированного битума за счет введения в окисленный продукт неокисленного компонента через поточный смеситель СМ-2.

Фактические схемы, реализованные на заводах, могут отличаться в отдельных моментах (отсутствие или другое исполнение узлов подготовки сырья и компаундирования, большее количество колонн окисления, различная реализация подачи воздуха в колонну и т.п.), но принципиально процесс остается тем же.

В целом, использование непрерывно действующей окислительной колонны обеспечивает высокую производительность, отличается простым конструктивным оформлением и легкой управляемостью в процессе эксплуатации. Наличие на установке нескольких одинаковых колонн обеспечивает гибкость в работе, что весьма важно при широком ассортименте вырабатываемых битумов и сезонных его колебаниях. Достоинствами процесса окисления в аппаратах колонного типа являются также возможность стабилизации теплового режима окисления за счет изменения температуры сырья, поступающего в колонны, применение компрессоров низкого давления и возможность широкой степени автоматизации [14]. Одним из «узких мест» подобной технологии считается [14,19,38] неоптимальное диспергирование воздуха. Задача повышения степени диспергирования воздуха (эффективности использования кислорода) с целью снижения его расхода и оптимизации условий окисления на разных заводах решается различными способами:

- монтаж нескольких узлов ввода воздуха по высоте колонны;

- подача воздуха в поток сырья через смеситель на входе в колонну окисления;

- подача сырья и воздуха в нижнюю часть колонны через газожидкостной кавитационно-вихревой аппарат;

- реконструкция внутренних устройств колонны окисления (монтаж механических перемешивающих устройств в колоннах или распределительных тарелок). Этот вариант реализован в реакторах типа «Битурокс» [19,38] компании «Пёрнер» (Pörner Ingenieurgesellschaft mbH, Австрия).

Помимо указанных технологий есть отдельные примеры использования в промышленности окислительных аппаратов другого типа (трубчатых реакторов змеевикового типа, окислительных кубов периодического действия), но на текущий момент они значительно менее распространены по сравнению с аппаратами колонного типа. К недостаткам процесса окисления в трубчатых реакторах относятся высокие энергозатраты (на рециркуляцию битума, на сжатие воздуха до более высоких давлений, на нагрев сырья и охлаждение реактора), закоксовывание испарителей и реакторов, более сложное регулирование процесса. Недостатками производства битумов в кубах является периодичность процесса, большая длительность окисления, заполнения и выгрузки битума. Эти установки более металлоемки и хуже поддаются автоматизации [10,14, 15,17] .

1.1.3 Качественные показатели дорожных битумов

Основное назначение битумных вяжущих (как модифицированных, так и немодифицированных), используемых в дорожном строительстве – склеивание, связывание, сцепление частиц минеральных материалов, придание им гидрофобности, заполнение пространства между ними. Таким образом, от качества вяжущего в большой степени зависит долговечность асфальтовых дорожных покрытий, его эксплуатационные характеристики.

Однако стандартные битумы далеко не всегда показывают высокую эффективность. Часто они не обладают достаточными адгезионными свойствами, особенно в отношении материалов из кислых пород, а также хорошей морозостойкостью, становясь хрупкими в зимнее время года, что актуально

практически для всей территории нашей страны. В сочетании с большим количеством температурных переходов через 0 °С это приводит к активному образованию трещин на дорожных покрытиях, которые в свою очередь быстро превращаются в выбоины. Дополнительно в процессе эксплуатации трещинообразование усугубляется еще и естественным процессом старения битумов. Кроме того, поскольку битумы - это типичные термопластичные материалы, в результате нагрузки от движения автотранспорта по покрытию и влияния температурных напряжений битумная пленка претерпевает пластические деформации (сдвиги, наплывы), причем с постоянным накоплением дефектов ввиду их необратимости.

С 1970-х годов в нашей стране основными показателями, характеризующими качество битумных вяжущих, приняты: глубина проникания иглы (пенетрация), температуры размягчения, вспышки и хрупкости, растяжимость (дуктильность), изменение температуры размягчения после старения. На протяжении десятков лет, как правило, именно на эти показатели ориентируются производители и потребители битумной продукции, поскольку они регламентированы основными государственными стандартами: ГОСТ 22245-76 и заменившим его ГОСТ 22245-90, а также современным ГОСТ 33133-2014 и даже ГОСТ Р 52056-2003, относящимся к ПБВ. Ввиду значительного накопленного опыта и повсеместности использования, обусловленных простотой их определения, эти показатели можно назвать «классическими». В целом, в ГОСТ 22245 акцент сделан на свойства битума, выходящего с завода, а не того, который мы имеем в составе дорожного покрытия.

В то же время, нельзя не сказать и о развитии в системе нормирования качества битумных материалов [45]. Так, например, если в ГОСТ 22245-90 определяется лишь один показатель после старения (пятичасового прогрева в статичных чашках по ГОСТ 18180) - изменение температуры размягчения, то в межгосударственный стандарт ГОСТ 33133-2014 добавлено также определение изменения массы после старения и температуры хрупкости (в качестве дополнительного показателя). При этом ключевое отличие заключается в том, что

используется более жесткий метод старения в тонкой пленке - RTFOT (испытание битума во вращающихся стаканах с подачей воздуха при температуре 163 °С и продолжительностью 75 минут - ГОСТ 33140-2014 [46]), испытание по которому имитирует условия воздействия на битумную пленку кислорода воздуха при повышенной температуре при изготовлении горячих асфальтобетонных смесей в асфальтосмесителе. Кроме этого, в ГОСТ 33133-2014 включены такие показатели как растворимость и содержание твердых парафинов, а также вводится определение динамической вязкости и усилий при растяжении [45,47]. Сравнительная характеристика требований указанных стандартов представлена в Таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение нормативных требований ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014

Наименование	Нормы на битумы по ГОСТ 22245-90			Нормативные требования ГОСТ 33133-2014 на битумы марок			Примечание
	БНД 40/60	БНД 60/90	БНД 90/130	БНД 35/50	БНД 50/70	БНД 70/100	
1	2	3	4	5	6	7	8
Основные показатели							
1. Глубина проникания иглы, при 25 °С, 0,1 мм	40-60	61-90	91-130	36-50	51-70	71-100	Сужен интервал пенетрации
2. Температура размягчения по кольцу и шару, °С	Не менее 51	Не менее 47	Не менее 43	Не ниже 53	Не ниже 51	Не ниже 47	Повышены требования к нижнему пределу температуры размягчения
3. Растяжимость при 0 °С, см	Не нормируется	Не менее 3,5	Не менее 4,0	Не определяется	Не менее 3,5	Не менее 3,7	Повышено требование растяжимости при 0 °С к марке битума БНД 50/70
4. Температура хрупкости, °С	Не выше -12	Не выше -15	Не выше -17	Не выше -14	Не выше -16	Не выше -18	Повышены требования к температуре хрупкости
5. Температура вспышки, °С	Не ниже 230			Не ниже 230	Не ниже 230	Не ниже 230	
Старение	Прогрев в тонкой пленке по ГОСТ 18180			Прогрев в тонкой пленке по RTFOT			Изменение метода испытаний
6. Изменение массы после старения, %	Не нормируется			Не более 0,5	Не более 0,6	Не более 0,6	Показатель введен впервые
7. Изменение температуры размягчения после старения, °С	Не более 5			Не более 6	Не более 7	Не более 7	Изменение метода испытаний (RTFOT)
Дополнительные показатели							
8. Динамическая вязкость, условие 1 (при 1,5 с ⁻¹ и температуре 60 °С), Па·с	Не нормируется			Для набора статистических данных			Показатель введен впервые
9. Изменение динамической вязкости в результате сдвигового воздействия, условие 2 (при 1,5 с ⁻¹ и температуре 60 °С) %, не более	Не нормируется			Для набора статистических данных			Показатель введен впервые
10. Изменение динамической вязкости после старения, условие 1 (при 1,5 с ⁻¹ и температуре 60 °С), Па·с	Не нормируется			Для набора статистических данных			Показатель введен впервые

1	2	3	4	5	6	7	8
11. Изменение динамической вязкости в результате сдвигового воздействия после старения, условие 2 (при 1,5 с ⁻¹ и температуре 60 °С), %, не более	Не нормируется			Для набора статистических данных			Показатель введен впервые
12. Растяжимость при 25 °С, см	не менее 45	не менее 55	не менее 65	не менее 50	не менее 60	не менее 62	
13. Максимальное усилие при растяжении при 25 °С, Н	Не нормируется			Для набора статистических данных			Показатель введен впервые
14. Максимальное усилие при растяжении, при 0 °С, Н	Не нормируется			Для набора статистических данных			Показатель введен впервые
15. Температура хрупкости после старения, °С	Не нормируется			не выше -11	не выше -13	не выше -15	Показатель введен впервые
16. Глубина проникания иглы, при 0 °С, 0,1 мм	не менее 13	не менее 20	не менее 28	не менее 14	не менее 18	не менее 21	
17. Растворимость, %	не нормируется			не менее 99,0			Показатель введен впервые
18. Содержание твердых парафинов, %	не нормируется			не более 3,0			Показатель введен впервые
19. Индекс пенетрации	от -1,0 до +1,0			от -1,0 до +1,0			Требования не изменились

Как видно из Таблицы 1, в ГОСТ 33133-2014 внесено достаточно много изменений по сравнению с ГОСТ 22245-90: изменены диапазоны пенетрации, ужесточены требования к температуре размягчения, температуре хрупкости, растяжимости при 0 °С, добавлены некоторые новые показатели.

В целом, все изменения направлены на ужесточение требований к качеству дорожных битумов, повышения его эксплуатационных характеристик в составе асфальтобетонного покрытия. Необходимость замены основного государственного стандарта обусловлена главным образом кардинальным изменением ситуации на дорогах в последние два десятилетия. Существенно выросло количество автотранспорта (как личного, так и коммерческого) и, соответственно, увеличилась нагрузка на дорожные сети [48,49]. Таким образом, более сложные условия эксплуатации дорожного полотна требуют применения материалов с улучшенными свойствами.

Важно отметить, что в межгосударственном стандарте ГОСТ 33133-2014 применено разделение показателей на основные (обязательные для всех стран-участников) и дополнительные, которые могут назначаться каждым государством отдельно [45]. Аналогичный подход используется в странах Евросоюза.

Краткая характеристика новых показателей качества битумов, введенных в ГОСТ 33133-2014:

Изменение массы битума после старения в тонкой пленке по методу RTFOT характеризует термостабильность вяжущего и зависит от количества в нем легких масляных фракций и иногда продуктов крекинга. Данный показатель относится к основным. Он не является новым в полном понимании этого слова, так как аналогичный показатель был предусмотрен в ГОСТ 18180, однако в перечень показателей ГОСТ 22245-90 он не включен. Принципиальным отличием нового стандарта является изменение метода старения. Характеристики битумов, определенные после старения в тонкой пленке являются крайне важными [1,19,50-52]. Известно [1,48,53], что при

смешении с минеральным материалом битум переводится в пленочное состояние, причем толщина пленки в зависимости от фракционного состава минеральной составляющей асфальтобетонной смеси достигает 5-15 мкм. Следовательно, создаются все условия для окисления битума и удаления летучих компонентов, т.е. для химического старения битума. С повышением температуры скорость реакции окисления соединений, входящих в состав битума, возрастает. Поэтому для моделирования старения дорожные битумы испытывают на термостабильность, которая имитирует процессы старения битума при воздействии на него повышенной температуры [1,54,55].

К дополнительным новым показателям отнесены:

Динамическая вязкость - это соотношение между приложенным напряжением сдвига и коэффициентом сдвига. Другими словами, мера сопротивления потока жидкости. В странах с холодным климатом динамическая вязкость при 60 °С нередко является основным критерием деформативности битума вместо температуры размягчения. Этот показатель характеризует фундаментальные свойства, в отличие от температуры размягчения, которая представляет собой эмпирическую характеристику. Корреляция вязкости с деформационной стойкостью асфальта при этом также несколько лучше, чем при использовании показателя «температура размягчения». В то же время определение динамической вязкости не получило широкого распространения в центрально- и южно-европейских странах, в связи с чем этот показатель был принят как факультативный, а обязательным требованием остается температура размягчения [56,57]. В ГОСТ 33133-2014 динамическая вязкость определяется методом ротационной вискозиметрии, основанным на соответствующих европейских и американских методиках и являющийся достаточно новым для российских дорожников. Ротационный метод имеет ряд преимуществ перед капиллярной вискозиметрией [45]:

- адаптирован для неньютоновских жидкостей;

- позволяет задавать различные значения скорости сдвига и определять соответствующую динамическую вязкость;

- дает возможность моделировать одинаковые условия сдвигового воздействия для различных образцов.

Этот показатель, а также связанные с ним показатели «изменения динамической вязкости» при различных условиях приведены в стандарте для набора статистических данных и не имеют установленных норм.

Также для набора статистических данных впервые введена методика определения максимальных усилий при растяжении (при 25 °С и при 0 °С), позволяющая оценить когезионные свойства битума [45].

Другими дополнительными показателями, включенными в новый ГОСТ, являются «растворимость» в органическом растворителе, по которой судят о чистоте битума, отсутствии примесей, ухудшающих его свойства, и «содержание твердых парафинов», которые являются нежелательными компонентами и оказывают негативное влияние на свойства битума [16-18,22].

Отдельно следует рассматривать методологию оценки качества битумных вяжущих, заложенную в ГОСТ Р 58400.1-2019 [58]. Подробно этот пакет стандартов и регламентированные в нем методики рассмотрены в разделе 1.2.2.

В целом, битумные вяжущие должны соответствовать следующим основным требованиям:

1) Хорошая адгезия к минеральным материалам, применяемым при приготовлении асфальтобетона, так как на этом свойстве основывается главное назначение вяжущего – сцепление материалов (щебня, песка) в монолитную массу. Если адгезионная способность недостаточна, то ускоряются процессы деструкции дорожного полотна, наблюдается быстрый износ поверхности, образуются выбоины, ухудшается водостойкость покрытия [22,49,56].

2) Способность сохранять приемлемый (установленный нормативными документами) уровень эксплуатационных свойств в максимально широком диапазоне температур: от повышенных, где важна термостабильность и сдвигоустойчивость, до минусовых (устойчивость к низкотемпературному растрескиванию, деформативность). Многолетний опыт показал, что оптимальным интервалом пластичности (алгебраической разности между температурой размягчения и температурой хрупкости) для вяжущих, применяемых в центральных регионах европейской части России, следует считать диапазон не менее 73–75 °С. В регионах с резко континентальным климатом требования еще выше: рекомендуемые значения интервала пластичности - не менее 80 °С [22,29,41]. Эти значения вполне достижимы для немодифицированных битумов. Однако, сложность заключается в том, что фактическая температура верхнего слоя дорожного полотна в течение года может изменяться от минус 40 °С (а зачастую и ниже) до плюс 60-70 °С (под прямыми лучами солнца), то есть реальные климатические условия выставляют еще более жесткие требования к вяжущему. В этой связи, битум, выпускаемый по ГОСТ 22245-90, где в зависимости от марки температура хрупкости может составлять от –6 °С до -20 °С, и даже битум по ГОСТ 33133-2014 (T_{xp} от -11 °С до -21 °С), не способны обеспечить требуемую эффективность действия и, соответственно, долговечность асфальтобетона. Это справедливо и для высокотемпературных характеристик, поскольку нормируемые температуры размягчения (35-55 °С, в зависимости от марки) также не перекрывают максимальные фактические значения, а значит не обеспечивают необходимый для этих условий уровень термостабильности, сдвиговой устойчивости [22,29,41].

3) Стабильность свойств во времени в процессе эксплуатации под воздействием погодно-климатических условий и автомобильного движения (эксплуатационных нагрузок) [16,22,41,59].

1.1.4 Факторы, влияющие на качественные показатели дорожных битумов

1.1.4.1 Природа и состав сырья

Природа исходного сырья (нефти) имеет важное значение для формирования физико-химических свойств битумов. И хотя в настоящее время битумы получают практически из всех нефтей [14,17], наиболее предпочтительно использовать тяжелые, сернистые, высокосмолистые, малопарафинистые нефти [13,59-62]. В таких нефтях содержится большое количество высокомолекулярных соединений (тяжелой ароматики и смолисто-асфальтеновых веществ), которые практически полностью переходят в битум [13,61,63]. За счет высокого содержания тяжелых ароматических углеводородов и смол такие битумы имеют хорошие показатели сцепления с минеральным материалом и высокую растяжимость.

Оценка нефтей по степени их пригодности для получения окисленных битумов предложена БашНИИНП в конце 1960-х годов [13] (сегодня: Акционерное общество "Институт нефтехимпереработки" (АО "ИНХП")). Согласно их классификации, основанной на эмпирической формуле, учитывающей соотношение асфальтенов, силикагелевых смол и парафинов, нефть считается пригодной для получения битумов, если выдерживается зависимость:

$$A+C - 2,5\Pi > 0 \quad (1)$$

где А – содержание асфальтенов; С – содержание смол; Π – содержание парафинов.

И хотя эта зависимость разрабатывалась применительно к получению битумов по ГОСТ 22245, она также сохраняет актуальность и в отношении

производства битумов по ГОСТ 33133-2014, поскольку принципиальный подход к оценке качества битумов остался тем же.

Для обеспечения хорошей морозостойкости битумов в их составе требуется наличие достаточного количества масляных фракций. Таким образом, как уже было сказано выше, конечные свойства получаемых битумов определяются соотношением трех основных групп углеводородов: масел, смол и асфальтенов. Чем больше отношение содержания асфальтенов к смолам и меньше содержание твердых парафинов в битумах, тем проще технология их производства и выше качество [64,65]. Поэтому задачей каждого конкретного процесса получения битума является обеспечение требуемого группового химического состава битума с определенным соотношением компонентов. Эта задача может решаться разными способами: подбором смесового сырья, регулированием процесса окисления, отработкой способов компаундирования. Как правило, на промышленных установках применяют комплексный подход, позволяющий добиться оптимальных результатов.

Для регулирования состава исходного сырья вовлекают различные нефтяные компоненты, позволяющие изменить его коллоидно-химические свойства и, соответственно, эксплуатационные характеристики получаемых из него окисленных битумов [40,66,67]. Так, для повышения содержания в гудронах ароматических углеводородов в качестве добавок применяют дистиллятные вакуумные фракции (затемненный вакуумный газойль, тяжелый вакуумный газойль), экстракт селективной очистки масел (ЭСОМ), а также другие компоненты: тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), крекинг-остаток, смолу пиролиза и др. [63,68,69]. Носители масляного компонента, как правило, способствуют повышению пластичности битума, улучшению низкотемпературных характеристик, но могут снижать его термическую стабильность, а также усиливать коксообразование в реакторе окисления [70-74].

Для повышения содержания асфальтенов в битуме используются асфальты с установок деасфальтизации масел, причем они могут вводиться как на стадии приготовления сырья, так и на стадии компаундирования [14,19,57].

Регулирование состава сырья и битумов является одним из наиболее эффективных способов достижения заданного уровня качества товарного продукта и позволяет обеспечить возможность производства практически из любого исходного сырья. Ограничивающим фактором здесь выступает только наличие или отсутствие требуемых компонентов в номенклатуре конкретного завода, поэтому НПЗ топливно-масляного профиля имеют преимущество перед чисто топливными. Также взаимодействие между разными заводами позволяет при необходимости вовлекать в производство привозные компоненты (газойли, экстракты и др.), если на какой-то производственной площадке они отсутствуют.

1.1.4.2 Технологические параметры процесса

Несмотря на все отличия, которые встречаются на разных битумных установках, говоря о параметрах процесса производства, можно выделить три основных фактора, общих для всех:

- температура процесса;
- расход воздуха;
- давление.

В промышленных условиях возможности регулирования параметров процесса окисления зачастую бывают ограничены теми или иными факторами. Так, например, в летний сезон в условиях повышенного спроса производительность (загрузка) колонн выходит на максимальные значения, и возможность регулирования времени контакта гудрона с воздухом (времени нахождения в реакторе) фактически отсутствует. Также нередки случаи ограничений по подаче (расходу) воздуха в колонну, связанные либо с

возможностями компрессоров, либо с установленными ограничениями по максимальному давлению в колонне.

Применяемые технологические способы регулирования температуры окисления в колонне:

- корректировка температуры сырья на входе в колонну;
- изменение расхода воздуха в колонну;
- подача охлажденного рециркулята в нижнюю часть колонны.

Все три указанных способа являются вполне эффективными (хотя и в разной степени) и применяются в зависимости от возможностей конкретного производства.

По литературным данным [16,17,72,73] известно, что для окисления сырья (гудронов), выработанного из наиболее распространенных в России нефтей (легких, малосмолистых) оптимальной температурой принята 250 °С.

При повышении температуры более активно происходит превращение высокомолекулярных компонентов, преобладают реакции уплотнения и крекинга, процесс окисления носит в большей степени дегидрогенизационный характер [17,71], направление реакции смещается в сторону образования асфальтенов, карбоидов, карбенов, а также кокса.

При снижении температуры процесс сдвигается преимущественно в сторону окисления конденсированных би- и полициклоароматических углеводородов, содержащихся в битуме [72,75].

Экспериментальные исследования [10,73,75] показали, что при снижении температуры окисления наблюдается улучшение основных характеристик получаемых дорожных битумов: снижение температуры хрупкости, увеличение интервала пластичности и глубины проникания иглы, улучшается термостабильность. Однако важно отметить, что при снижении температуры процесса с 250 °С до 220-230 °С снижается интенсивность окисления, и требуется увеличение времени окисления для достижения определенной (заданной) температуры размягчения, что не всегда реализуемо в условиях промышленного производства из-за необходимости

поддерживать определенную производительность в соответствии с текущим планом выработки.

Расход воздуха, подаваемого на окисление, является одним из основных параметров регулирования процесса. Он влияет и на температуру в колонне, поскольку реакция окисления является экзотермической, то есть протекает с выделением тепла, и на давление, так как от него зависит объем отходящих газов окисления. Расход воздуха напрямую зависит от расхода сырья в колонну: чем больше производительность, тем больше требуется воздуха для обеспечения эффективности процесса. Для оценки влияния расхода воздуха на процесс окисления без учета изменения расхода сырья принято использовать понятие «удельный расход воздуха», показывающий количество воздуха, подаваемого на 1 м³ сырья. Этот показатель рассчитывается отношением расхода воздуха (м³/ч) к расходу сырья (м³/ч) и не имеет размерности, однако для удобства принято его показывать в м³/м³. При получении дорожных битумов в пустотелых реакторах колонного типа значение удельного расхода воздуха находится в среднем на уровне 80-120 м³/м³. В зависимости от требуемой глубины окисления, а также эффективности диспергирования воздуха в гудроне указанный диапазон может сдвигаться в большую или меньшую сторону. Эффективность диспергирования, в свою очередь, зависит от конструктивных особенностей реактора: устройства подачи воздуха (маточника, эжектора, смесителя и т.п.), наличия в колонне перемешивающего устройства, тарелок и т.п.

Эффективность протекающего процесса окисления принято оценивать по содержанию свободного кислорода в отходящих газах окисления, чем меньше его содержание, тем использование кислорода воздуха в процессе окисления происходит наиболее полно. В среднем, это значение составляет не более 8% об.

Повышение давления в колонне способствует более интенсивной диффузии кислорода воздуха в окисляемом сырье, что увеличивает скорость реакции и оказывает влияние на качество получаемого продукта. Из

литературных данных [73,74] известно, что повышение давления в колонне до 0,3 МПа приводит к увеличению пенетрации битума (при 25 °С и 0 °С) и уменьшению его растяжимости (при 25 °С), что объясняют более интенсивной конденсацией масел из газовой фазы. Для сырья с малым содержанием масел этот технологический прием обеспечивает возможность получения битумов заданного качества. В целом, считается, что повышение давления при окислении в колонне оказывает положительное влияние на процесс, способствует его интенсификации, а также улучшению качества получаемых битумов. Предельным значением принято давление 0,4 МПа, превышение которого значительно ухудшает пластичность окисленного продукта [14,73].

Важно отметить, что в реальных промышленных условиях использование данного технологического приема не получило широкого распространения и окисление проводят при атмосферном – либо чуть выше атмосферного - давлении (0,1-0,15 МПа).

1.2 Модифицированные битумные вяжущие

Как уже было сказано выше, одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в сфере строительства и ремонта покрытий автомобильных дорог является применение битумов, модифицированных различными добавками (полимерами, резиновой крошкой, серой, адгезионными добавками и др.), обеспечивающих повышение транспортно-эксплуатационных свойств покрытий дорожных одежд и расширение температурного интервала их надежной работы [76].

Модифицированными называют все битумы, улучшенные какими-либо добавками органической или неорганической природы. При этом в зависимости от используемого модификатора, получаемые вяжущие подразделяют на разные классы, получившие свои собственные наименования. Так, принципиально полимерно-битумными вяжущими (ПБВ)

можно назвать все битумы, улучшенные добавками полимеров. Однако это будет не совсем корректным. Согласно принятой в РФ терминологии, к ПБВ относят модифицированные битумные вяжущие, полученные в соответствии с ГОСТ 52056-2003 [77] на основе дорожного битума и бутадиен-стирольного блоксополимера (типа СБС – стирол-бутадиен-стирол). Поэтому для обозначения всей группы полимер-модифицированных вяжущих (без привязки к ГОСТ 52056-2003) часто применяют такое наименование как ПМБ (полимер-модифицированный битум, англ. РМВ – Polymer Modified Bitumen [78]), и реже - БПВ (битумно-полимерное вяжущее). В стандарте Государственной компании «Российские автомобильные дороги» (СТО АВТОДОР 2.30-2016 [79] «Полимерно-модифицированные битумы. Технические условия») термин ПМБ используется для обозначения модифицированного вяжущего на основе СБС, а также дополнительно введена аббревиатура ПМБТ, обозначающая полимерно-модифицированный битум на основе термопластов. Битумы с добавками каучуков называют битумно-каучуковыми вяжущими (БКВ), с добавкой резиновой крошки – резинобитумными вяжущими (РБВ, англ. СRMB - Crumb rubber modified bitumen) [39,80-84], серы – серобитумными вяжущими (СБВ, англ. SМВ - Sulfur modified bitumen) [85].

Введение даже небольшого количества модификатора в битум оказывает влияние на параметры, характеризующие качество. Подбор содержания (дозировки) модификатора основывается на влиянии концентрации полимера на способность к формированию каркасной пространственной структуры в объеме битума и накоплению остаточных деформаций в асфальтобетоне [32,39,86,87] и осуществляется исходя из двух основных факторов: обеспечения требуемых свойств конечного продукта и минимального повышения его себестоимости по сравнению с исходным битумом. Добавки полимеров позволяют улучшить теплостойкость битумов, их вязко-упругие характеристики, а в сочетании с пластификаторами также и низкотемпературные показатели, что значительно повышает сроки службы

дорожных покрытий. В настоящее время имеется большой объем статистических данных, полученных на основании долгосрочных наблюдений за покрытиями различного типа, в том числе приготовленных с применением разных модификаторов. Большинство из них характеризуется удлиненным сроком службы за счет улучшения основных эксплуатационных характеристик: деформативной устойчивости, прочности, водостойкости и т.д [39,87-89].

Наиболее широкое применение в качестве модификатора битумов получили термопластичные эластомеры или термоэластопласты, в частности, стирол-бутадиеновый блоксополимер (СБС). Их структура и состав обеспечивают высокую эластичность вяжущего (способность к обратимым деформациям), а также положительно влияют как на высокотемпературные, так и низкотемпературные свойства. Их содержание в модифицированном вяжущем составляет обычно 3-4%, но может достигать и до 10%, в зависимости от требуемых свойств.

Следующим по объемам использования для модификации дорожных вяжущих классом полимеров являются термопласты (этиленвинилацетат, полипропилен, полиэтилен, полиизобутилен, блоксополимеры), которые хорошо повышают теплостойкость вяжущего, однако характеризуются низкой эластичностью и не оказывают положительного влияния на низкотемпературную устойчивость (а часто и ухудшают ее). Их содержание в ПМБ составляет в среднем от 5 до 15%. Далее идут полимерные латексы (водные дисперсии каучуков), терполимеры (этиленглицидилакрилат), полимерные воски, различные комбинированные модификаторы и т.д. [80,90,91].

Влияние на свойства вяжущего происходит для всех полимеров по схожему механизму: формирование полимерной сетки в объеме битума. Однако терполимеры, например, обладают способностью вступать в реакцию с асфальтосмолистыми веществами битумов, в результате чего значительное влияние на свойства ПМБ достигается при более низком их содержании (1,5-

2,5%). Таким образом, результаты модификации в каждом отдельном случае зависят от совместимости полимера и битума, их количественного соотношения, а также технологических параметров процесса приготовления [91-94].

Преимущества модифицированного асфальтобетона по сравнению с обычным, то есть полученным с использованием немодифицированного вяжущего, подробно показаны в работах Л.М.Гохмана [29,39,95].

Полимерная модификация вяжущего оказывает влияние как эксплуатационные свойства асфальтобетонов, полученных на их основе, так и на технологический процесс приготовления смеси. Полимерасфальтобетонные смеси характеризуются более высокой уплотняемостью, при том, что наиболее эффективное уплотнение происходит при меньших температурах по сравнению с использованием обычного битума. Отличается при этом и получаемая поровая структура. Разность между остаточной пористостью и водонасыщением, характеризующая объем замкнутых пор в смеси, в случае использования модифицированного битума больше на 20-30% [39]. Кроме этого, асфальтобетон, полученный с использованием полимерно-модифицированного вяжущего, характеризуется существенно меньшей чувствительностью к изменению температуры. Это является показательной особенностью и позволяет на основе стандартных характеристик (показателей) отличить полимерасфальтобетон от обычного асфальтобетона [39].

1.2.1 Способы модифицирования битумных вяжущих

В общем виде технология приготовления модифицированного вяжущего заключается в смешении нескольких компонентов: битумной основы, полимера (модификатора), пластификатора (при необходимости), ПАВ и других добавок (при необходимости). При этом решения, реализованные в промышленных установках, могут иметь отличия в части

используемого оборудования (типа мешалки, диспергатора), порядка ввода компонентов, необходимости использования различных добавок.

В 2003 году в нашей стране было утверждено руководство по применению в дорожном строительстве полимерно-битумных вяжущих на основе СБС-полимера (распоряжение Минтранса России № ОС-134-Р от 11.03.2003 г.), где рекомендованы два основных способа приготовления ПБВ [96].

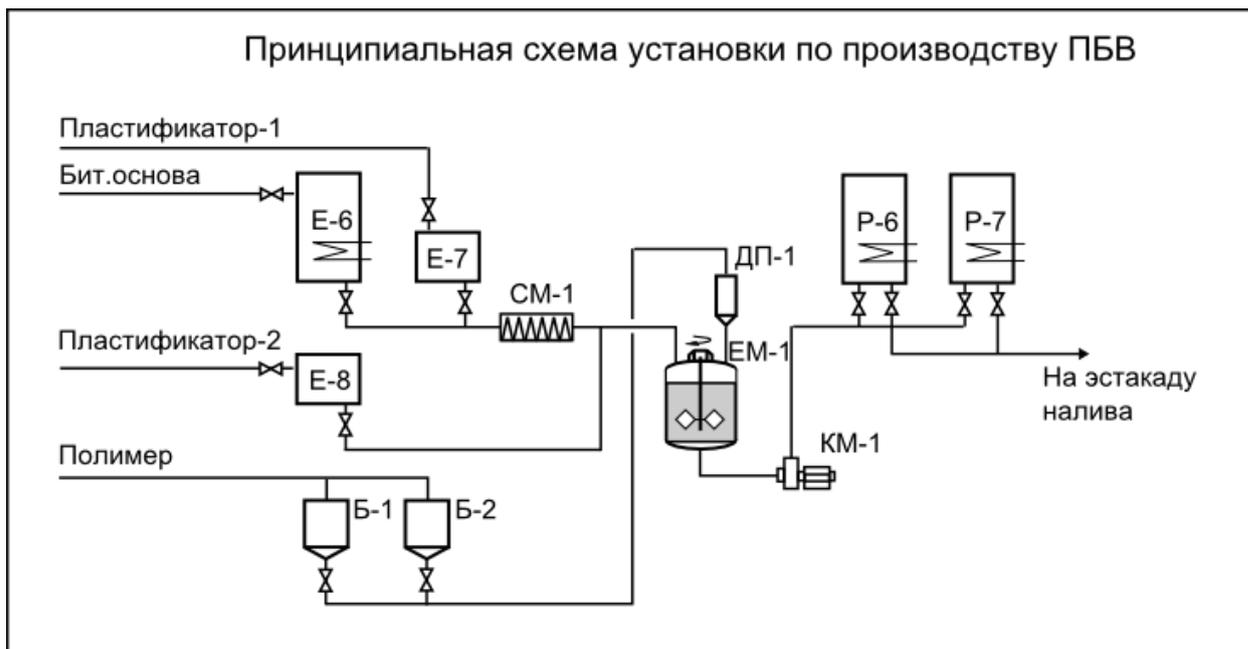
Первый способ является двустадийным, где первой стадией является предварительное растворение полимера в пластификаторе, после чего приготовленный раствор полимера заданной концентрации вводят в битум и перемешивают до однородного состояния.

Второй способ (одностадийный) отличается тем, что все необходимые компоненты перемешиваются в одной емкости в соответствии с заданным составом. При этом в случае использования пластификатора его вводят в битум в первую очередь и перемешивают до получения однородного состояния. Затем при продолжающемся перемешивании небольшими порциями дозируется полимер в виде порошка или гранул. Перемешивание осуществляется до достижения однородности смеси.

Параметры процесса, такие как температура и продолжительность перемешивания, подбираются в зависимости от типа применяемого полимера.

Промышленные установки могут быть непрерывного или периодического действия [97-99].

На Рисунке 2 представлена принципиальная схема промышленной установки для получения модифицированного битума [30,31] с использованием наиболее распространенного модификатора – стирол-бутадиенового блоксополимера (СБС). В рамках настоящего исследования получение СБС-модифицированных битумных вяжущих проводили на лабораторной установке, моделирующей аналогичный процесс, но с использованием только одного типа пластификатора.



Е-6 – емкость для битума (битумной основы); Е-7 – емкость для пластификатора-1; Е-8 – емкость для пластификатора-2; Б-1, Б-2 – бункеры для полимера; СМ-1 – поточный смеситель; ДП-1 – дозатор полимера; ЕМ-1 – емкость с мешалкой (предварительный смеситель); КМ-1 – коллоидная мельница; Р-6, Р-7 – товарные резервуары с мешалками для готовой продукции

Рисунок 2 - Принципиальная схема промышленной установки для получения модифицированного битума

Технология, реализуемая в соответствии со схемой, представленной на Рисунке 2, является базовой. С различными незначительными модификациями она применяется на большинстве промышленных установок производства ПБВ. В то же время активно продолжаются исследования по совершенствованию технологий модификации битумов.

Так, в патенте [100] описан способ модификации битумов путем введения в битум полимерной добавки, отличающийся тем, что перед введением полимерной добавки осуществляют введение в битум изоцианатного компонента, выбранного из группы, включающей 2,4-

толуиленидиизоцианат или полидиизоцианат для образования в битуме свободных активных изоцианатных групп, осуществляют выдержку образовавшейся смеси двух компонентов, а в качестве полимерной добавки используют сложные или простые полиэферы, выбранные из группы, включающей полиэтиленбутиленгликольдипинат или полиоксипропилендиол или полиоксипропилентриол с функциональными группами, образующие с активными изоцианатными группами битум-полиуретановую композицию в соотношении битум-полиуретан как 95-67:5-33. Технический эффект - получение битум-полиуретановой композиции с улучшенными физико-техническими характеристиками.

В патенте [101] представлено изобретение, относящееся к способу получения модифицированных битумных вяжущих, предназначенных для использования в дорожном, аэродромном, гидротехническом и других видах строительства. Вяжущее получают путем добавления к нефтяному битуму при нагревании 3,0-5,0% мас. каучука, взятого в виде его раствора в органическом растворителе, содержащем не более 30% мас. каучука маслостойких сортов, при этом в качестве органического растворителя используют фракцию жидких продуктов пиролиза автомобильных шин, кипящую выше 200 °С. Результат заключается в расширении ассортимента органических растворителей для маслостойких каучуков, используемых для производства битумно-каучуковых вяжущих, и в улучшении экономических показателей процесса за счет использования органического растворителя, полученного из отработанных автомобильных шин. По заявлению авторов, полученное вяжущее также обладает улучшенными техническими характеристиками.

Изобретение, представленное в патенте [102], относится к промышленности строительных материалов, к получению модификатора для полимерно-битумных вяжущих, применяемых в дорожном и гражданском строительстве для покрытия дорог, аэродромов, спортивных площадок, кровли. Модификатор получается в виде твердой, нелипнущей массы,

удобной для транспортировки и непосредственного введения в разогретый битум на месте проведения дорожно-строительных работ. Технический результат - модификатор обеспечивает низкие (до - 27-29 °С) температуры хрупкости и высокие (до +53-55 °С) температуры размягчения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) на его основе, что гарантирует надежную работоспособность ПБВ в условиях значительных перепадов температур. Модификатор состоит из следующих компонентов: битума 50-80% мас., предварительно деструктурированной в битуме резиновой крошки, являющейся отходом резинового производства 10-25% мас., полидиенового каучука СКИ-3 1-5% мас., полиэтилена (ПЭВД) или тройного сополимера этилена с пропиленом и диенами - СКЭПТ-40 1-10% мас., минерального масла 1-15% мас.

Недостатками многих предлагаемых решений, как правило, являются:

- достаточно сложная, энергозатратная, дорогостоящая технологическая схема;
- сложный многокомпонентный состав получаемых продуктов, включающий, в том числе, малодоступные на рынке компоненты, что отрицательно сказывается на себестоимости конечного продукта;
- высокая продолжительность и температура процесса, что приводит к деструкции битумного вяжущего, и как следствие, к ухудшению эксплуатационных свойств дорожного покрытия;
- отрицательное влияние на экологию окружающей среды и др.

По этим причинам, применение многокомпонентных модификаторов не очень распространено в промышленном производстве модифицированных битумных вяжущих, а решения, представленные во многих патентах, остаются либо совсем не востребованными, либо ограниченно применяются в узком спектре производств, либо служат базой для дальнейших разработок.

1.2.2 Качественные показатели модифицированных битумных вяжущих, регламентируемые действующими государственными стандартами

Основное назначение битумных вяжущих (как модифицированных, так и немодифицированных), используемых в дорожном строительстве – склеивание, связывание, сцепление частиц минеральных материалов, придание им гидрофобности, заполнение пространства между ними. Таким образом, от качества вяжущего в большой степени зависит долговечность асфальтовых дорожных покрытий, его эксплуатационные характеристики.

Введение в битум полимера (модификация) переводит его в другой класс продуктов, в связи с чем, изменяются и предъявляемые к нему требования. Показатели качества, наиболее значимые для модифицированных вяжущих, должны обеспечивать их преимущество над стандартными материалами, поэтому в ГОСТ Р 52056-2003 «Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия» появляется такой показатель как эластичность, а также существенно расширяется температурный диапазон эксплуатации. Показатель «эластичность» («упругое восстановление») также включен и в европейский стандарт EN 14023 «Битум и битумные вяжущие материалы. Конструктивные технические условия для битумов, модифицированных полимером» («Bitumen and bituminous binders - Specification framework for polymer modified bitumens») [78].

Эластичность – это способность органического вяжущего материала к большим обратимым деформациям (упругому восстановлению). Сущность метода определения этого показателя заключается в определении доли эластической (полностью обратимой) деформации в предельной деформации образца [77]. Способность к упругому восстановлению способствует повышению долговременной прочности полимерасфальтобетона (т.е. приготовленного на основе модифицированного вяжущего) по сравнению с обычным. Как следствие, полимерасфальтобетон способен выдержать до

разрушения значительно большее количество циклов нагрузки. Морозостойкость такого полимерасфальтобетона также выше [103,104], чем у стандартного, за счет улучшенной структуры вяжущего. Согласно методическим рекомендациям [105], эластичность уплотненного стандартным методом образца полимерасфальтобетона оценивается методом оценки эластичности, заключающимся в определении числа циклов до разрушения стандартного образца под действием напряжения, равного половине от разрушающего.

В Таблице 2 приведены требования ГОСТ Р 52056-2003 на ПБВ, получаемые с использованием СБС. Из представленных данных следует, что основное отличие в перечне определяемых показателей данного стандарта от ГОСТ 33133-2014 – это введение показателей «эластичность» и «однородность», связанных с присутствием модификатора в составе вяжущего. Кроме того, в требованиях также присутствует показатель, характеризующий адгезию («сцепление с мрамором или песком»), который был исключен из государственного стандарта на дорожные битумы ГОСТ 22245-90 в 1996 г. с введением в действие Изменения №1.

Таблица 2 - Требования ГОСТ Р 52056-2003

Наименование показателя	Норма для вяжущего марки					
	ПБВ 300	ПБВ 200	ПБВ 130	ПБВ 90	ПБВ 60	ПБВ 40
1	2	3	4	5	6	7
1. Глубина проникания иглы, 0,1 мм, не менее, при температуре:						
25 °С	300	200	130	90	60	40
0 °С	90	70	50	40	32	25
2. Растяжимость, см, не менее, при температуре:						
25 °С	30	30	30	30	25	15
0 °С	25	25	20	15	11	8
3. Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	45	47	49	51	54	56
4. Температура хрупкости по Фраасу, °С, не выше	-40	-35	-30	-25	-20	-15

1	2	3	4	5	6	7
5. Эластичность, %, не менее, при температуре:						
25 °С	85	85	85	85	80	80
0 °С	75	75	75	75	70	70
6. Изменение температуры размягчения после прогрева в соответствии с ГОСТ 18180, °С, не более (по абсолютной величине)	7	7	6	6	5	5
7. Температура вспышки, °С, не ниже	220	220	220	220	230	230
8. Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу № 2					
9. Однородность	Однородно					

Важно отметить, что ГОСТ Р 52056-2003 введен в действие еще в 2004 г., т.е. более 15 лет назад, и не включает наиболее современные методики оценки качества, такие как старение в тонкой пленке (метод RTFOT), определение реологических свойств с использованием динамического сдвигового реометра и др.

В СТО АВТОДОР 2.30-2016 [79], утвержденном и введенном в действие приказом №4 от 11.01.2017г. Государственной компании «Российские автомобильные дороги», применен уже более современный подход к оценке качества модифицированного битумного вяжущего. В данном стандарте требования разделяются в зависимости от того, какой тип модификатора был применен: термоэластопласт (блок-сополимер типа СБС) или термопласт. Термопласты в силу своей природы не способны улучшить эластичность битумных вяжущих, поэтому определение этого показателя для них не предусмотрено. В нашей стране такой подход применяется впервые. Также в указанном стандарте по сравнению с ГОСТ Р 52056-2003 было добавлено определение следующих характеристик:

- динамическая вязкость при 135 °С;
- энергия деформации (по растяжимости) при 10 °С;
- стабильность при хранении в течение 72 ч при 180 °С;

- устойчивость к старению по методу RTFOT (по четырем показателям);
- комплексный модуль сдвига (DSR) – для набора статистических данных;
- жесткость на реометре с изгибом балки (BBR) – для набора статистических данных.

Активное внедрение новых методик испытаний битумных вяжущих свидетельствует о развитии данной отрасли в нашей стране и ее поддержке на государственном уровне, поскольку правильный выбор вяжущих материалов, учитывающий условия их эксплуатации, является одним из важнейших условий повышения долговечности асфальтобетонных покрытий. В США в рамках «Стратегической исследовательской программы по шоссе и дорогам» (SHRP) в конце 1980-х годов взамен разрозненных требований, которые использовались в 50 штатах, была начата разработка единой комплексной системы проектирования составов асфальтобетонных смесей, которая учитывала бы требования к эксплуатационным характеристикам в зависимости от транспортных нагрузок, характера и интенсивности движения, а также от климатических условий, характерных для конкретного участка дорожного покрытия. В 1990-х годах эта система была представлена под названием «Суперпэйв» [53] (англ. Superpave, сокращение от: «Superior Performing Asphalt Pavements System» - система подбора «асфальтовых покрытий с наилучшими эксплуатационными характеристиками»). Система показала высокую эффективность, и ее опыт был «принят на вооружение» во многих странах мира, в том числе и в России.

В 2013 году руководство ФДА утвердило план мероприятий по внедрению в нашей стране современных требований и методов испытаний битумных вяжущих на основе американской методологии «Суперпэйв». К 2016 году были разработаны и введены в действие на трехлетний срок предварительные национальные стандарты: ПНСТ 85-2016 «Дороги

автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические требования с учетом температурного диапазона эксплуатации», ПНСТ 82-2016 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические требования с учетом уровней эксплуатационных транспортных нагрузок», а также предстандарты на каждый из используемых в них методов испытаний (ПНСТ №№79, 80, 81, 83, 84, 87, 88, 89 – 2016). Предварительные стандарты действовали до июня-июля 2019 года, когда взамен них был введен пакет стандартов серии ГОСТ Р 58400.XX-2019 (с ГОСТ Р 58400.1-2019 по ГОСТ Р 58400.11-2019).

В новых стандартах (как предварительных: ПНСТ 85-2016, ПНСТ 82-2016 – так и пришедших им на замену ГОСТ Р58400.1-2019 [58] и ГОСТ Р58400.2-2019 [106]) был реализован принципиально иной подход к оценке качества вяжущего, отталкиваясь от характеристик, которые прогнозируют его поведение в составе дорожного покрытия. При этом, как уже было сказано выше, в новой системе классификации не предусмотрено формальное разделение на модифицированные и немодифицированные продукты: марка присваивается только по соответствию регламентированных показателей заданным значениям. Базовой характеристикой здесь является температурный диапазон, в котором обеспечивается работоспособность битумного вяжущего (верхняя и нижняя температурные границы, при которых битум в покрытии не разрушается), обозначаемый аббревиатурой «PG» (сокращение от англ. Performance Grade – марка по работоспособности) [53,107]. Испытания проводятся из расчета всего срока службы покрытия, с учетом того, что вяжущее стареет, и каждый год изменяет свои свойства. Классификация PG позволяет подобрать именно тот битум, который нужен для конкретного участка дороги.

Битумные вяжущие по ГОСТ Р58400.1-2019 применяются с учетом температурных условий района строительства автомобильной дороги.

Марка битумного вяжущего по ГОСТ Р58400.1-2019 имеет обозначение вида: PG X±Y - и устанавливается в соответствии с

температурным диапазоном эксплуатации дорожного покрытия, определяемого с учетом расчетных температур. Верхнее значение температурного диапазона (параметр X) отражает летнюю температуру, заложенную в проект, и является максимальной температурой, при которой ожидается удовлетворительная устойчивость покрытия к колееобразованию. Нижнее значение температурного диапазона (параметр Y) отражает заложенную в проект зимнюю температуру и является минимальной температурой, при которой ожидается устойчивость покрытия к термическому растрескиванию. (Например, класс покрытия PG 64-28 рекомендуется для условий, где проектная летняя температура поверхности равна 64 °С, а проектная зимняя температура –28 °С). Принятая разница между соседними классами покрытия для верхнего и нижнего параметров составляет 6 °С [58].

Подбор марки вяжущего производится по методике, изложенной в приложении А ГОСТ Р58400.3-2019 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Порядок определения марки» [108] и в ОДМ 218.4.036-2017 «Методические рекомендации по приготовлению асфальтобетонных смесей, их укладке, а также приемке выполненных работ, основанных на методологии «Суперпэйв».

В ГОСТ Р58400.1-2019 нормируются следующие показатели: температура вспышки (ГОСТ 33141-2014) [109], динамическая вязкость при 135 °С (ГОСТ 33137-2014) [110], изменение массы после старения в RTFOT (ГОСТ 33140-2014) [46], сдвиговая устойчивость до и после старения по методу RTFOT (ГОСТ Р58400.10-2019) [111], усталостная устойчивость после старения по методу PAV (ГОСТ Р58400.10-2019, ГОСТ Р58400.5-2019 [112]), низкотемпературная устойчивость после старения по методу PAV (ГОСТ Р58400.8-2019, ГОСТ Р58400.9-2019 либо ГОСТ Р58400.11-2019) [113-115].

Для определения устойчивости вяжущего к колееобразованию («сдвиговая устойчивость» [58,111]) и к усталостному растрескиванию («усталостная устойчивость» [58,111]) проводят испытания на реометре динамического сдвига (DSR - Dynamic Shear Rheometer) исходного, а также быстро (в тонкой пленке под действием температуры и воздуха по методу RTFOT - Rolling Thin Film Oven Test) и медленно (под действием температуры и давления по методу PAV - Pressurized Aging Vessel) состаренных образцов битума.

Метод RTFOT заключается в воздействии высокой температуры и воздуха на движущуюся (вращающуюся) тонкую пленку битума и определении влияния данного воздействия на битум путем сравнения его физико-химических показателей, полученных до и после старения. Как уже было сказано выше, данный метод моделирует процесс старения при приготовлении асфальтобетонных смесей.

Метод PAV заключается в воздействии повышенных температуры и давления на образцы нефтяных дорожных вяжущих, прошедших старение по методу RTFOT, с целью моделирования процессов старения битумных вяжущих в течение периода эксплуатации в дорожном покрытии от 5 до 10 лет.

Сдвиговую устойчивость дорожных битумов определяют по ГОСТ Р58400.10 с использованием динамического сдвигового реометра. Сущность метода заключается в оценке сопротивления битумного вяжущего материала сдвиговым нагрузкам путем приложения к образцу осцилляционной сдвиговой нагрузки и определении комплексного модуля сдвига G^* и фазового угла δ . По результатам испытаний оценивается способность битумного вяжущего сопротивляться внешним сдвиговым нагрузкам. Сдвиговая устойчивость оценивается по температуре, при которой выполняются заданные условия испытания [111].

Для определения устойчивости дорожного битума к низкотемпературному растрескиванию проводят при низких отрицательных

температурах испытания образцов вяжущих, последовательно состаренных по RTFOT и PAV. Эти низкотемпературные испытания битумных вяжущих можно проводить по трем методам: по ГОСТ P58400.8 - с использованием реометра, изгибающего балочку (англ. BBR - Bending Beam Rheometer), по ГОСТ P58400.9 – с использованием динамического сдвигового реометра (DSR), так и по ГОСТ P58400.11 - с использованием устройства для определения температуры растрескивания (англ. ABCD - Asphalt Binder Cracking Device). Для получения максимально полной картины, методы исследования могут совмещаться с последующим сравнением результатов. Все методы включены в требования стандарта ГОСТ P58400.1. Реометр BBR определяет скорость изменения показателя жесткости во времени, моделируя деформацию битумного вяжущего, подобную реальным условиям эксплуатации. Сущность метода заключается в определении способности битума сопротивляться нагрузке при отрицательной температуре (жесткость и скорость изменения жесткости - ползучесть) путем воздействия статической нагрузки на балочку установленных размеров при заданной отрицательной температуре. Реометр DSR на основе массива данных изменения модуля жесткости и фазового угла при различных деформациях образца и температурах испытаний моделирует зависимость изменения жесткости и ползучести в заданном диапазоне температур. Устройство ABCD позволяет фиксировать скачок деформации при разрушении образца в процессе охлаждения битумного вяжущего. Результатом испытаний является температура растрескивания, а также скачок деформации и напряжение разрушения.

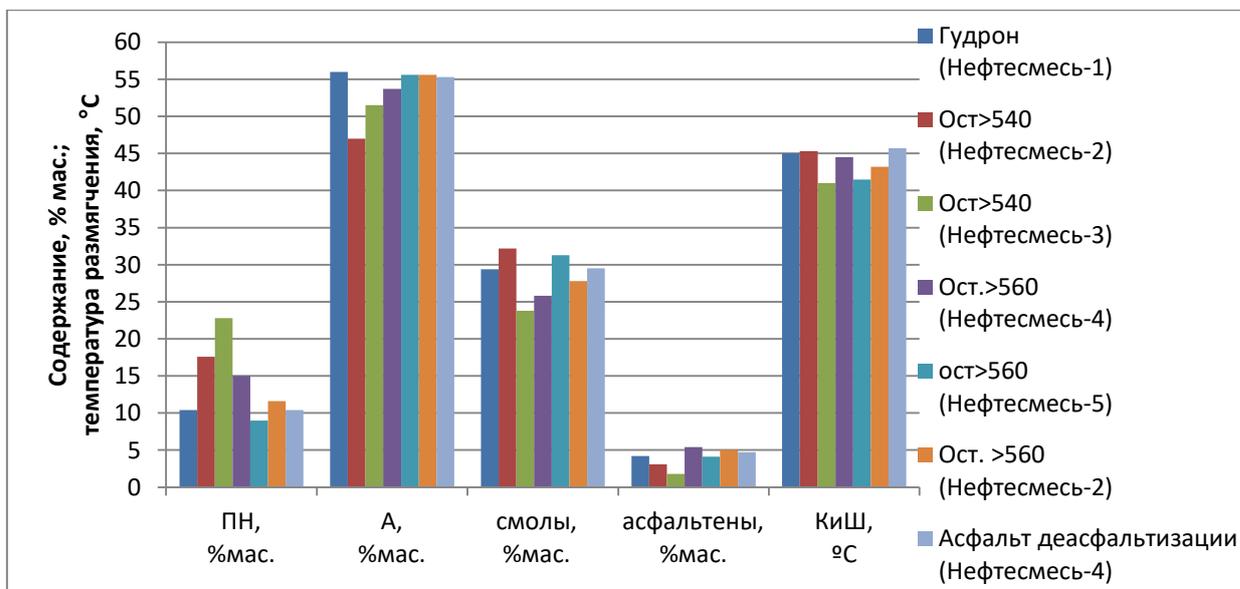
Усталостные и низкотемпературные испытания образцов вяжущих, подвергнутых последовательно RTFOT- и PAV-старению, имеют большую ценность с точки зрения прогнозирования долговечности асфальтобетона по сравнению с вяжущими, не подвергнутыми такому воздействию. Для усталостных трещин вклад вяжущего в образование дефектов покрытия составляет около 60%, а касательно низкотемпературных трещин – он

доходит до 80 - 90% [116]. В связи с этим результаты испытаний PAV-состаренных вяжущих имеют решающее значение для прогнозирования эксплуатационной долговечности асфальтобетонов.

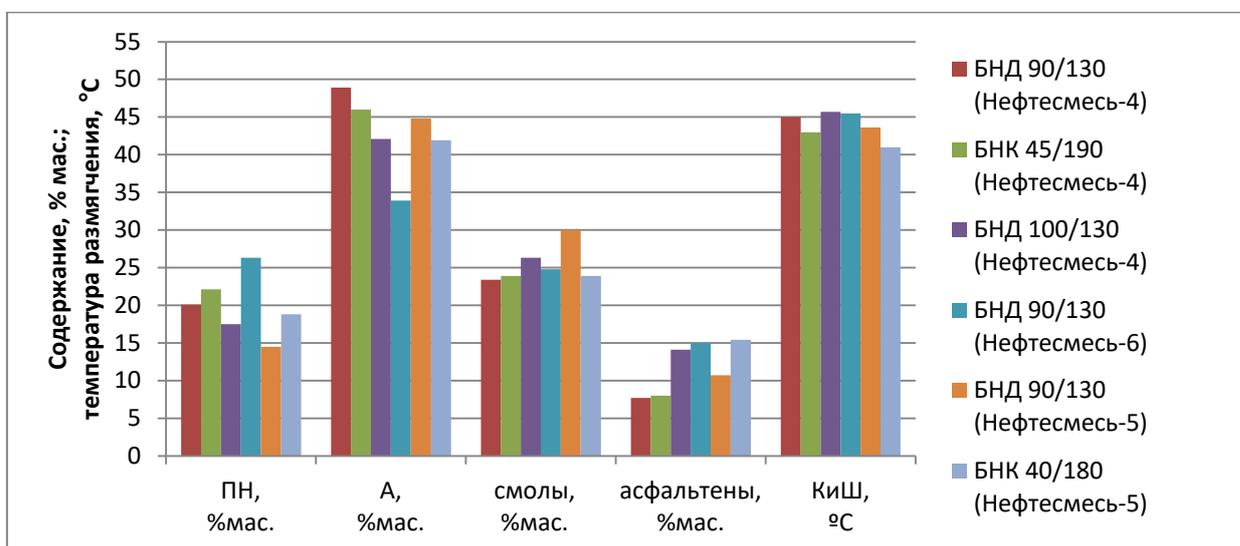
1.2.3 Факторы, влияющие на качественные показатели модифицированных битумных вяжущих

1.2.3.1 Качество битумной основы

Одним из наиболее значимых факторов, определяющих эксплуатационные характеристики модифицированного битумного вяжущего, является качество использованной битумной основы. Введение модификаторов имеет целью получить улучшенное качество конечного продукта по сравнению со стандартными битумами, но поскольку экономическая составляющая (себестоимость вяжущего) также принципиально важна, характеристики исходной битумной основы имеют во многом определяющее значение. Подбор битумной основы с определенными характеристиками позволяет оптимизировать содержание вводимых (более дорогостоящих) дополнительных компонентов: модификатора, пластификатора, различных добавок. Так, в работе [32] показано, что нефтепродукты, близкие по одной характеристике (температуре размягчения), могут иметь существенные различия по групповому химическому составу в зависимости от исходной нефти и условий ее переработки (Рисунок 3), что имеет важное значение для определения оптимальных параметров процесса их модифицирования.



а)



б)

нефтесмесь-1- смесь нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции; нефтесмесь-2 - смесь нефтей самарских месторождений; нефтесмесь-3 - смесь нефтей саратовских месторождений; нефтесмесь-4 - среднетрубная нефть западносибирских месторождений; нефтесмесь-5- смесь нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и западносибирских месторождений; нефтесмесь-6 - смесь нефтей ванкорского и западносибирских месторождений

Рисунок 3 - Групповой химический состав и температура размягчения нефтепродуктов: а –неокисленные компоненты; б – окисленные битумы

Особый интерес представляет выявление закономерностей с учетом показателей, введенных в ГОСТ Р 58400.1-2019 и ГОСТ Р 58400.2-2019, поскольку такой анализ применительно к отечественным битумам и сырью до настоящего времени не проводился, соответствующая статистика отсутствует. Указанные стандарты являются наиболее перспективными в настоящее время и охватывают как обычные, так и модифицированные битумные вяжущие.

Подавляющая часть исследований на тему модифицирования битумов направлена на изучение влияния модификатора в зависимости от его типа и содержания. При этом качество битумной основы принимается постоянным, поскольку в этой роли выступают товарные дорожные битумы по ГОСТ. Однако даже требования ГОСТ допускают значительные расхождения в показателях качества одной марки [47,117], некоторые из которых имеют существенное значение для процесса модифицирования. В то же время отдельные показатели, регламентируемые стандартами на битумы, не так важны для эксплуатационных характеристик конечного модифицированного продукта, в связи с чем, их определение (и доведение до требований ГОСТ с целью присвоения марки) с этой позиции является необязательным. Таким образом, в качестве одного из перспективных направлений развития отрасли может рассматриваться разработка СТО на битумные основы для получения модифицированных битумов и организация их производства на НПЗ как отдельного товарного продукта.

1.2.3.2 Применяемые пластификаторы

Необходимость использования дополнительных маловязких компонентов (пластификаторов) при модифицировании битумов зависит, главным образом, от типа вводимого модификатора, его количества и совместимости с битумом, а также требований к низкотемпературной устойчивости вяжущих. Многими отечественными учеными считается, что

ввиду особых климатических условий на большей части Российской Федерации введение в состав битумных вяжущих различных пластификаторов является необходимым [22,29,31,39,67,118,119].

В процессе модифицирования битумных вяжущих пластификаторы выполняют три важные задачи [32,39,119]:

- ускорение процесса приготовления ПМБ и обеспечение оптимального температурного режима производства;
- существенное повышение эффективности вводимого полимера за счет его лучшего распределения, набухания (или растворения);
- обеспечение требуемой температуры хрупкости ПМБ вплоть до минус 40 °С и ниже при оптимальном содержании полимера.

Добавление в битум модификатора приводит к повышению его вязкостных характеристик и может усложнить процесс приготовления как самого ПМБ, так и асфальтобетонных смесей на его основе, а также оказать негативное влияние на удобоукладываемость и уплотняемость таких асфальтобетонных смесей [32,39]. Использование пластификатора позволяет облегчить процессы приготовления и использования вяжущего, снизить температуры на всех стадиях процесса, обеспечивая более щадящий температурный режим, что значительно снижает деструктивные термические изменения в конечном продукте.

Разные пластификаторы характеризуются различным групповым химическим составом, и, соответственно, их способность к выполнению той или иной функции также отличается. Распространенные пластификаторы, используемые в процессах получения полимерно-модифицированных битумов, в зависимости от группового состава и направленности их действия можно разделить на два типа: парафино-нафтоновые и ароматические (например, вакуумный дистиллят и экстракт селективной очистки масел, соответственно) [31,119,120].

Пластификатор с высоким содержанием ароматических соединений способствует лучшему растворению дивинил-стирольных сополимеров, что

позволяет получить ПБВ с развитой пространственной структурной сеткой и существенно повысить эффективность вводимого полимера.

Введение пластификатора другого типа (с высоким содержанием парафино-нафтеновых соединений), например, тяжелый вакуумный газойль, направлено на улучшение низкотемпературных характеристик полимерно-битумного вяжущего [30,32].

Таким образом, использование пластификатора в полимерномодифицированном битумном вяжущем повышает эффективность действия полимера и обеспечивает конечному продукту требуемый уровень трещиностойкости [22,29,38,39,121,122]. Однако при этом необходимо тщательно подходить к выбору совокупности системы «битум/полимер – пластификатор», так как существует вероятность их неоптимальной совместимости.

1.2.3.3 Применяемые модификаторы

К настоящему времени в полимерно-битумных композициях было опробовано большое количество видов полимеров, однако широкое распространение получили полимеры достаточно ограниченного круга [38, 90,91,121,123,124].

Еще в 1930-х годах в нескольких европейских странах были построены первые опытные участки асфальтобетонных дорожных покрытий с применением модифицированных битумов. Первым эластомером, использовавшимся как модифицирующая добавка к битуму при производстве асфальтобетонных смесей, был натуральный каучук. В Канаде и США в 1950-1960 гг. для модификации дорожного битума начали применять неопреновый латекс – эмульсию синтетического каучука в воде [22,124].

Участки асфальтобетонных покрытий, приготовленных с использованием модифицированных битумов, хорошо зарекомендовали себя в условиях высокой транспортной нагрузки, и с 70-х годов прошлого века в

западных странах использование модифицированных битумов в дорожно-строительной отрасли получает все большее распространение.

Основные требования к модификаторам, применяемым для создания композиционных материалов на основе битума [22,29,124,125]:

- не разрушаются при температуре приготовления асфальтобетонной смеси;
- хорошо совмещаются с битумом при проведении процесса смешения на стандартном оборудовании при стандартных температурах;
- повышают устойчивость вяжущих к сдвиговым нагрузкам в летнее время без увеличения их вязкости при температурах смешения и укладки, а также не придают вяжущему жесткость или хрупкость в составе дорожного полотна при отрицательных температурах;
- обладают химической и физической стабильностью и сохраняют свои свойства при переработке, хранении, а также в составе дорожного покрытия.

Далеко не любой из полимерных материалов подходит для применения в качестве модификатора битума. Модификация возможна лишь при условии достаточной совместимости полимера с битумом, эффективном распределении его в композиции. Хотя и в этом случае не всегда удается достичь требуемого эффекта [22,39,80,118,121,126].

Более 60% из применяемых сегодня в мире модификаторов битумных вяжущих составляют термоэластопласты (ТЭП, термопластичные эластомеры), в частности: стирол-бутадиеновый блок-сополимер (СБС, англ. SBS). Рост объемов потребления дорожной отраслью полимеров типа СБС обусловлен их способностью не только повышать прочность битума, но и придавать полимерно-битумной композиции эластичность – свойство, присущее полимерам, причем при небольшой концентрации (3–5% от массы битума) [127]. Помимо него распространение получили также термопластичные полимеры (этилен-винилацетат (ЭВА, EVA), полиэтилен и его производные (PE), полипропилен (PP), полистирол (PS)), тройной

сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом РЕТ «Элвалой», термопластичные каучуки (бутилкаучук, олефиновые сополимеры), сера, резиновая крошка и др. [38,39,90,91,128-131].

Несмотря на все отличия, присущие разным полимерам, принципиальный механизм регулирования свойств битума одинаковый. Он заключается в формировании развитой (в большей или меньшей степени) сетки полимера в битуме, в который он добавляется. Результаты модификации в каждом отдельном случае зависят от совместимости битума и полимера, их количественного соотношения, молекулярной массы полимера и присущих ему свойств, температурных режимов приготовления и хранения. Это показано в работах многих исследователей еще в 1970-1980-х годах [29,132-134].

Согласно действующей гипотезе [29,121]:

- содержание полимера, при котором он образует требуемую пространственную структурную сетку в битуме, определяется способностью макромолекул полимера к ассоциации;
- прочность структурной сетки зависит от прочности связей в узле сетки полимера и количеством узлов;
- эластичность зависит от гибкости цепей полимера между узлами сетки.

Способность макромолекул к ассоциации имеет определяющее значение при получении полимерно-битумных композиций с развитой пространственной полимерной структурной сеткой. С этой позиции все полимеры можно разделить на две большие группы:

- 1) полимеры, макромолекулы которых не склонны к ассоциации;
- 2) полимеры, макромолекулы которых склонны к ассоциации [29].

Полимеры, макромолекулы которых способны образовывать пространственную сетку лишь за счет случайных зацеплений и переплетений цепей (натуральные и синтетические каучуки, полипропилен, полиэтилен и т.п.) относятся к первой группе.

Ко второй группе относятся полимеры, макромолекулы которых содержат:

- функциональные группы и могут образовывать прочную пространственную структуру за счет взаимодействия последних между собой;

- структуры, сопряженные с асфальтенами, но при этом образуя физические связи;

- структуры, сопряженные с функциональными группами асфальтенов, образуя химические связи;

- блоксополимеры, макромолекулы которых содержат блоки, способные образовывать также сетку за счет взаимодействия между собой.

По мнению большей части научного сообщества [19,22,123,125,135-137], наиболее применяемые полимеры, такие как СБС, ЭВА и т.п., не взаимодействуют с битумом химически, а растворяются (в небольших концентрациях) или диспергируются в нём, повышая прочность его структуры. При малом содержании полимера его частицы размером в несколько микрометров выполняют роль дисперсной фазы и размещаются в битумной (дисперсионной) среде без непосредственного контакта друг с другом. С увеличением концентрации полимера его частицы увеличиваются в размере за счёт агрегации, сближаются между собой и образуют рыхлую сетчатую структуру. При еще большем содержании полимерного модификатора (для каждого полимера это значение свое) его набухшие в битумных углеводородах (маслах) частицы образуют достаточно регулярную сплошную сетку, которая становится дисперсионной средой, а битум - дисперсионной фазой и размещается в ячейках полимерной сетки. Происходит инверсия фаз, их взаимообмен. Такой характер взаимодействия неоднократно подтверждался оптическими и электронно-микроскопическими методами [125,138].

Проведенные электронно-микроскопические исследования [116,138] доказали, что в зависимости от содержания полимера в битуме формируются три коллоидно-дисперсные системы (Рисунок 4).



Рисунок 4 - Фазовые состояния битумов, модифицированных полимерами

Процесс смешения при высокой температуре битума с полимерами любой химической природы протекает в две стадии: эмульгирование размягченного полимера в жидком битуме и последующее частичное (набухание) или полное растворение [29,139,140]. Глубина процесса диспергирования полимера в битуме при прочих равных условиях определяется химической природой и молекулярной массой полимера, химическим составом битума, а также соотношением компонентов в смеси.

Степень дисперсности полимерно-битумной композиции в значительной степени зависит и от способа смешения компонентов. Наилучшие результаты достигаются при использовании высокопроизводительных аппаратов – коллоидных мельниц, время пребывания компонентов при высокой температуре в которых минимально, что предотвращает старение битума и способствует созданию высокодисперсных систем, характеризующихся наиболее оптимальным комплексом физико-механических свойств.

Все широко применяемые модификаторы имеют свои характерные достоинства и недостатки. Сравнительная характеристика наиболее часто

используемых полимеров – термопластов и термоэластопластов – приведена в Таблице 3.

Таблица 3 – Основные преимущества и недостатки полимеров, применяемых для модификации битумов [22,90,91, 124]

Категории полимеров	Полимеры	Преимущества	Недостатки
Термоэластопласты	Стирол-бутадиен-стирол, стирол-изопрен-стирол	Улучшение высокотемпературных и низкотемпературных свойств, снижение чувствительности к температурным воздействиям, значительное улучшение эластичности	Сравнительно плохая стойкость к высоким температурам, окислению и ультрафиолету, сравнительно высокая стоимость
	Стирол-этилен / бутилен-стирол	Хорошая стойкость к высоким температурам, окислению и ультрафиолету	Низкая стабильность при хранении, незначительное влияние на эластичность, высокая стоимость
Термопласты	Полиэтилен, полипропилен	Хорошие высокотемпературные свойства, сравнительно низкая стоимость	Незначительное влияние на эластичность, проблема разделения фаз
	Этиленвинилацетат, этиленбутилацетат	Относительно хорошая стабильность при хранении, высокая теплостойкость	Незначительное влияние на эластичность и низкотемпературные свойства

1.2.3.4 Технологические параметры процесса

Выбор технологических параметров процесса модифицирования зависит от типа используемого модификатора.

Температура разложения большинства используемых для модификации битумов полимеров (полиэтилена, полипропилена, этилен-пропиленовых каучуков, термоэластопластов и др.) значительно превышает температуру совмещения их с битумом. Следовательно, реакции термической и механической деструкции полимеров в массе битума не происходят, а если и имеют место, то протекают в очень незначительной степени [22,127]. Средняя температура процесса, при которой осуществляется ввод модификатора и перемешивание, составляет 180 °С.

Такая температура позволяет обеспечить гарантированное эффективное расплавление компонентов и улучшить однородность получаемой смеси. Битумы при нагревании размягчаются, а термопластичные полимеры, независимо от того, были они кристаллическими или аморфными, переходят в вязко-текучее состояние. Таким образом, смесь полимера и битума при повышенной температуре представляет собой смесь двух жидкостей, различающихся по вязкости, а следовательно, процесс их смешения в основном сводится к диспергированию жидкости в жидкости. Низкая вязкость полимера способствует лучшему диспергированию его в битуме. При повышении содержания полимера размер капель в массе битума возрастает, т. к. растет вероятность их коалесценции (слияния), приводящей к обращению фаз в системе [34,127].

Ограничивающим фактором для температуры выступает интенсивность старения продукта при приготовлении как сопутствующего побочного эффекта. При этом, например, для модификаторов на основе восков рекомендуемая температура ниже на 10-20 °С, поскольку они достаточно хорошо совмещаются с битумами. Использование резиновой

крошки, напротив, часто требует более высоких температур: до 220-240 °С и выше, хотя известны способы и с температурой процесса 160-200 °С [82-84,130,131]. Выбор оптимальной температуры здесь зависит от нескольких факторов: содержания и размера частиц каучука, химической структуры, свойств поверхности частиц, зависящих от условий измельчения (при комнатной температуре или криогенно измельченная шинная резина), способа приготовления смеси. Другие используемые полимеры (термопласты и термоэластопласты) вводятся в битум при температуре, близкой к приведенной: 170-190 °С [39,96,138].

Еще одним важным параметром, влияющим на качество получаемого модифицированного вяжущего, является интенсивность перемешивания, зависящая от типа оборудования (мешалка, диспергатор, коллоидная мельница), скорости вращения рабочего элемента и продолжительности процесса. Здесь также, как и в случае с температурой, выбор оптимальных условий зависит главным образом от типа применяемого модификатора. Чем легче он сочетается с битумной основой, тем меньше выставляется требований к используемому оборудованию. При этом важно отметить, что разные факторы могут влиять друг на друга: так, например, большая степень измельчения позволяет уменьшить время перемешивания и/или снизить температуру, но требует применения более дорогостоящего оборудования. Наилучшие результаты достигаются при использовании высокопроизводительных аппаратов – коллоидных мельниц, время пребывания компонентов при высокой температуре в которых минимально, что предотвращает старение битума и способствует созданию высокодисперсных систем, характеризующихся наиболее оптимальным комплексом физико-механических свойств [127].

Более совместимым битумам требуется меньше полимера для создания работоспособной непрерывной полимерной сети. Плохую совместимость битума с полимером можно в определенной степени нивелировать при помощи работы гомогенизатора, при условии, что совместимость в принципе

возможна. За счет проходов через эффективную коллоидную мельницу, общая поверхность контакта между частичками многократно измельченного полимера и битумной среды резко возрастает, помогая выстраивать непрерывную полимерную сеть [98]. Для взаимно растворимых компонентов степень дисперсности системы дополнительно возрастает за счет взаимодействия компонентов на границе раздела фаз. К таким полимерам относятся блоксополимеры типа СБС, где наличие в структуре стирол-бутадиен-стирольного полимера ароматических блоков обуславливает его сродство с нефтяным битумом, содержащим значительное количество ароматических соединений [127]. При температуре смешения (175 – 185 °С) вследствие растворения полимера в мальтенах образуется гомогенная композиция [22,29].

Поэтому в каждом конкретном случае технология подбирается с учетом всех значимых факторов, как технологических, так и экономических.

Выводы к главе 1

По результатам литературного обзора сделаны следующие заключения:

1) Модификация битумных вяжущих полимерными добавками является широко распространенным и продолжающим динамичное развитие направлением в области улучшения качества материалов для дорожного строительства. Объемы применения полимерно-модифицированных битумов в дорожно-строительной отрасли стабильно растут как в нашей стране, так и за рубежом. Однако серьезным сдерживающим фактором является высокая себестоимость модификации, в связи с чем не теряет актуальности задача оптимизации используемых рецептур.

2) Наиболее распространенным полимером, используемым для модификации дорожных битумов, является стирол-бутадиеновый блоксополимер (СБС), имеющий преимущество над другими материалами по совокупности характеристик.

3) Важным компонентом в составе полимерно-модифицированного битума, приготовленного с использованием СБС, является пластификатор, выполняющий три основные функции:

- обеспечение возможности смягчения температурного режима производства ПМБ;
- повышение эффективности вводимого полимера;
- обеспечение требуемых низкотемпературных характеристик ПМБ.

В то же время пластификатор также повышает себестоимость композиции, при этом его содержание может быть оптимизировано в зависимости от группового химического состава битумной основы и требуемых эксплуатационных свойств конечного продукта (направления его использования).

4) Внедрение в Российской Федерации новых методик оценки качества вяжущих для дорожного строительства (государственных стандартов ГОСТ Р 58400.1-11) расширяет возможности прогнозирования эксплуатационных показателей применяемых материалов и направлено на улучшение долговечности дорожных покрытий. В настоящее время широкое применение данной методологии в отрасли является одной из наиболее актуальных задач ее развития.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследований

Для исследований в качестве основ для приготовления ПБВ и ПМБ были взяты образцы товарных битумов 2018-2020 гг марок БНД 70/100 и БНД 100/130 по ГОСТ 33133-2014, БНД 60/90 и БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90, БНК 40/180 и БНК 45/190 по ГОСТ 9548-74, а также неокисленные высоковязкие гудроны с производственных площадок ПАО «НК «Роснефть»:

- АО «НК НПЗ» (г.Новокуйбышевск);
- АО «СНПЗ» (г.Сызрань);
- филиалы ПАО АНК «Башнефть»: «Башнефть-Новыйл» и «Башнефть-Уфанефтехим» (г.Уфа);
- АО «АНПЗ ВНК» (г.Ачинск);
- АО «АНХК» (г.Ангарск);
- АО «РНПК» (г.Рязань);
- ПАО «Саратовский НПЗ» (г.Саратов).

В качестве модификатора для получения полимерно-модифицированных битумных вяжущих был использован товарный образец термоэластопласта - бутадиев-стирольного сополимера марки СБС Л 30-01 А производства АО «Воронежсинтезкаучук» в виде гранул (Рисунок 5). Эта марка разработана специально для модификации битумных вяжущих для дорожного строительства и активно применяется в нашей стране при производстве ПБВ.

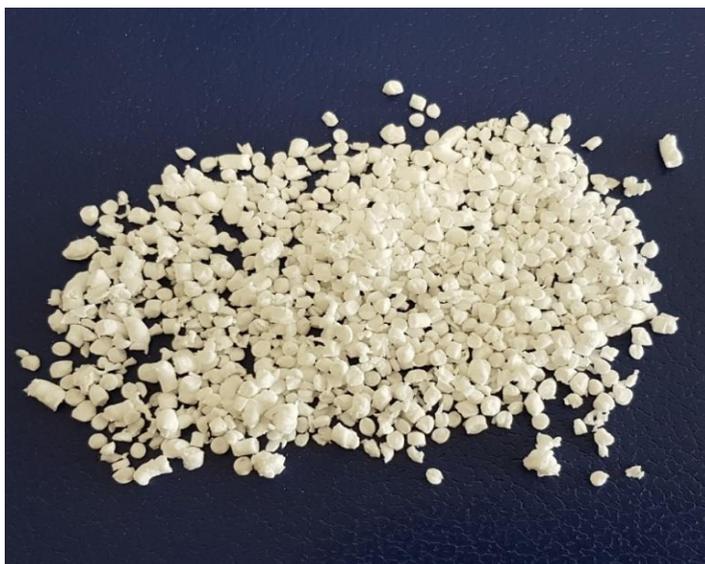


Рисунок 5 - Термоэластопласт бутадиен-стирольный марка СБС Л 30-01 А
(гранулы)

Термоэластопласт линейный бутадиен-стирольный СБС Л 30–01 А представляет собой продукт блоксополимеризации стирола и бутадиена в растворе углеводородов в присутствии литийорганического катализатора. СБС Л 30-01 А опудрен стеаратом кальция или диоксидом кремния. Стабилизирован нетемнеющими антиоксидантами [141].

Характеристики полимера марки СБС Л 30-01 А производства АО «Воронежсинтезкаучук» (партия №4417Z0613, дата изготовления: 28.11.2017) представлены в Таблице 4.

Таблица 4 - Показатели качества бутадиен-стирольного сополимера марки СБС Л 30-01 А

Показатели	Значение		Метод испытания
	Допускаемое	Фактическое	
1	2	3	4
Кинематическая вязкость 5,23% раствора в толуоле при 25 °С, мм ² /с	9-19	12	ТУ 2294-018- 00148889-2013
Массовая доля летучих веществ, %	≤0,8	0,3	ТУ 2294-018- 00148889-2013

1	2	3	4
Массовая доля золы, %: при опудривании стеаратом кальция	≤0,3	0,2	ТУ 2294-018- 00148889-2013
Антиоксиданты CAS №96152-48-6, CAS №2082-79-3	Неокраши- вающий	Неокраши- вающий	ТУ 2294-018- 00148889-2013

Выбор данного типа модификатора обусловлен его универсальностью (разнонаправленностью модифицирующего воздействия: обеспечения одновременно тепло- и морозостойкости, водостойкости, высоких значений эластичности вяжущего), доступностью, большим мировым опытом применения. В настоящее время СБС-модификаторы заслуженно являются самыми популярными в дорожно-строительной отрасли [22,39,76].

В качестве пластификатора для повышения совместимости модификатора (термоэластопласта – блоксополимера типа стирол-бутадиен-стирол) с битумом, а также улучшения низкотемпературных характеристик битумного вяжущего применялся пластификатор [95] из ассортимента продукции ПАО «НК «Роснефть»:

- масло индустриальное марки И-40А производства АО «Ангарская нефтехимическая компания».

Основные физико-химические показатели пластификатора приведены в Таблице 5.

Таблица 5 - Основные физико-химические показатели масла И-40А

Показатель	Значение
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	65,43
Кислотное число, мг КОН/г	0,004
Плотность, г/см ³	0,881
Цвет по колориметру ЦНТ, ед.	1,5
Массовая доля серы, % мас.	0,15
Зольность, % мас.	0,003

2.2 Оборудование и методы исследований

2.2.1 Оборудование для приготовления модифицированного вяжущего

Для процесса модификации битума в лабораторных условиях применялось следующее лабораторное оборудование:

- верхнеприводная мешалка Экрос ПЭ-8300 с регулированием оборотов в интервале 100-2000 об/мин;

- металлические контейнеры объемом 750 мл с нижним подогревом (электрической плиткой) и контроллером температуры с точностью до 0,1 °С.

Данное оборудование в сборе (в процессе приготовления модифицированного вяжущего) представлено на Рисунке 6.



Рисунок 6 - Лабораторная установка для приготовления полимерно-модифицированного битумного вяжущего

В рамках проведения исследований была проведена серия экспериментов по введению полимера в битумную основу с применением

высокоскоростного диспергатора. Однако эффективность перемешивания при использовании гранулированного полимера в этом случае оказалась нестабильной. Периодически наблюдалось неполное дробление гранул и частичное налипание полимера в зазорах и отверстиях диспергирующего элемента. На основании полученного опыта сделан вывод о предпочтительном применении данного оборудования при использовании полимера в виде порошка.

В рамках данной исследовательской работы применялся полимер в виде гранул как наиболее распространенный в промышленных условиях, поэтому было принято решение об использовании для перемешивания стандартной верхнеприводной мешалки.

2.2.2 Методика получения лабораторных образцов модифицированных битумов с СБС

Изготовление образцов производили с использованием верхнеприводной мешалки Экрос ПЭ-8300. В чистый контейнер дозировался на весах с точностью до 0,1 г предварительно разогретый и обезвоженный образец битума (90,5% мас.), после чего включался нагрев и перемешивание 150 об/мин. При температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ вводилось необходимое количество (6% мас.) соответствующего пластификатора, взвешенного на весах с точностью до 0,1 г. В течение 15-20 минут смесь перемешивалась для получения однородного образца, после чего температура повышалась до $180 \pm 5^\circ\text{C}$. При этой температуре небольшими порциями вводился полимер СБС Л 30-01 А (3,5% мас.), предварительно взвешенный на весах с точностью до 0,01г. Указанные дозировки взяты на основании известных, применяемых в промышленности базовых рецептур [29,39,95,141]. Для совмещения полимера с битумом и получения однородного полимерно-модифицированного вяжущего перемешивали смесь в течение 6 ч при температуре 180-185 °С [28,39] и скорости перемешивания 250-300 об/мин.

Далее образец процеживали в горячем виде через металлическое сито с ячейками 1,0 мм и остужали. Испытания всех образцов проводили после суточного (не менее 24 часов) выдерживания продукта при комнатной температуре с естественным охлаждением до 22-25 °С для обеспечения тождественности условий испытаний.

2.2.3 Оборудование для исследования вяжущих

Исследование битумов по показателям, входящим в перечень ГОСТ 33133-2014, проводилось на стандартном оборудовании, аккредитованном по соответствующим методикам (аттестат аккредитации от 12.10.2015 г № РОСС RU 0001.515676) (Таблица 6).

Таблица 6 - Оборудование для определения показателей качества битумов

Показатель	Наименование и марка оборудования
Температура размягчения, °С	Аппарат автоматический для определения температуры размягчения нефтебитумов «КиШ-20М4»
Глубина проникания иглы при 25 и 0 °С, 0,1мм	Автоматический пенетрометр «PNR 12»
Растяжимость при 25 °С, см Эластичность при 25 °С, %	Аппарат автоматический для определения растяжимости нефтяных битумов «ДБ-20-150»
Температура хрупкости, °С	Аппарат автоматический для определения температуры хрупкости нефтебитумов «АТХ-20»
Печь старения по методу RTFOT	Аппарат для определения воздействия воздуха и тепла на битумные материалы «Scavini»

Определение показателей в соответствии с ГОСТ Р58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019, входящих в систему объемно-функционального проектирования асфальтобетонных смесей – аналог методологии

«Суперпэйв» – проводилось на оборудовании, представленном на Рисунках 7-11.

На Рисунке 7 показан динамический сдвиговый реометр (DSR) производства компании Anton Paar (Австрия), модель SmartPave 102.

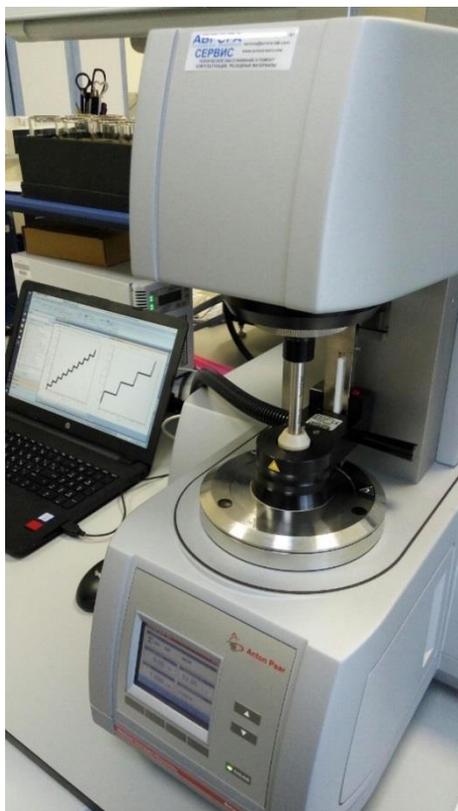


Рисунок 7 - Динамический сдвиговый реометр (DSR)

На Рисунке 8 представлен реометр для испытания образца-балки на изгиб (BBR - Bending Beam Rheometer) производства Cannon Instrument Company (США).



Рисунок 8 - Реометр для испытания образца-балки на изгиб (BBR)

На Рисунке 9 показана климатическая камера воздушного охлаждения производства ООО «Теста» (Россия) из комплекта оборудования для определения температуры растрескивания битума (ABCD) производства компании EZAsphalt Technology (США).

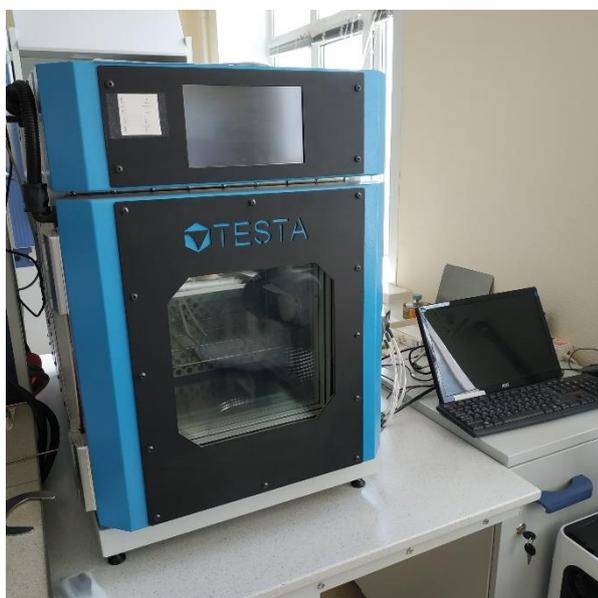


Рисунок 9 - Устройство для определения температуры растрескивания битума (ABCD)

На Рисунке 10 показан комплект оборудования для проведения испытаний вяжущих на стойкость к старению под действием температуры и давления производства компании CONTROLS (Италия). В комплект входит камера ускоренного старения (PAV) и вакуумная печь для дегазации образцов.



Рисунок 10 - Комплект оборудования для проведения испытаний вяжущих на стойкость к старению по методу PAV.

Для определения динамической вязкости использовался ротационный вискозиметр RheolabQC производства компании Anton Paar (Австрия) (Рисунок 11).



Рисунок 11- Ротационный вискозиметр RheolabQC

Определение группового химического состава битумов в рамках настоящего исследования проводилось методом жидкостной адсорбционной вытеснительной хроматографии на анализаторе «Градиент-М» (Рисунок 12), конструкции и производства АО "ИНХП", г.Уфа (МВИ № 222.0223/01.00258/2014).

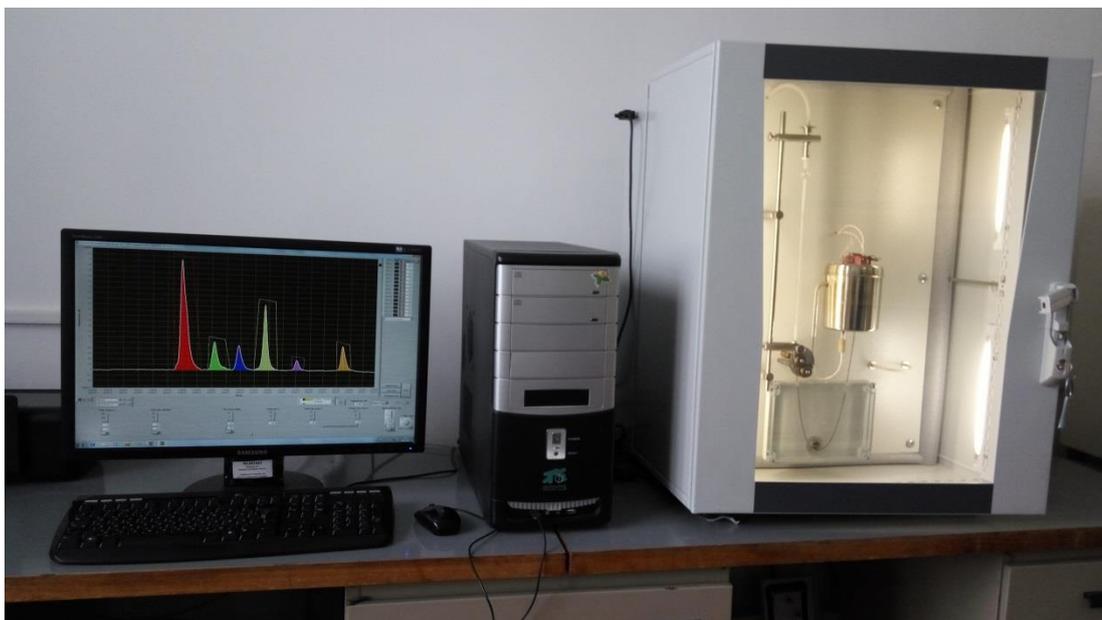


Рисунок 12 - Анализатор «Градиент-М» производства АО "ИНХП"

За несколько лет эксплуатации этот аппарат показал высокую эффективность работы и хорошую сходимость получаемых результатов. Метод основан на избирательной способности углеводородов адсорбироваться на определенных адсорбентах и является:

- а) экспрессным (на исследование одной пробы требуется примерно 1,5 ч)
- б) экономичным (количество необходимого растворителя составляет порядка 4 мл).

Определение группового химического состава проводится в едином хроматографическом процессе.

Принцип работы жидкостного хроматографа [142] заключается в разделении анализируемого продукта в хроматографической колонке потоком подвижной фазы, состоящей из смеси растворителей, переносе элюента в виде пленки на транспортирующую цепочку, удалении компонентов подвижной фазы в испарителе, термоокислительной деструкции разделенных компонентов анализируемого вещества в окислительной ячейке и детектировании образовавшейся двуокиси углерода детектором по теплопроводности. Запись сигналов детектора на экране

монитора представляет собой хроматограмму, где каждой группе смеси соответствует определенный пик.

Полученные хроматограммы рассчитывают по методу внутренней нормализации: измеряются и суммируются площади всех пиков, записанных на картограмме. Полученная сумма принимается за 100%, и концентрация каждого компонента пробы рассчитывается как относительная площадь соответствующего ему пика [30]:

$$X = \frac{S_i}{\Sigma S_i} * 100 \quad (2)$$

где S_i – площадь пика вычисляемого компонента, мм^2 ;

ΣS_i – сумма площадей всех пиков, мм^2 ;

X – содержание компонента, %.

За результат берут среднее арифметическое значение двух параллельных определений для каждой группы. Ошибка не должна превышать $\pm 10\%$ относительно среднего значения.

Для проведения исследования (хроматографического разделения) тяжелых нефтяных остатков применяют два элюента. Элюенты производятся и поставляются производителем оборудования, и точный их состав не раскрывается. Тем не менее, их качественный состав известен. Так, первый элюент, предназначенный для разделения мальтеновой части нефтепродукта, состоит из следующих растворителей:

- изооктан;
- дихлорэтан;
- диизоамиловый эфир;
- этилацетат;
- спирт этиловый.

Второй элюент, предназначенный для десорбции асфальтенов, готовится из хлорбензола и этилового спирта.

Исследуемые продукты разделяются на следующие семь групп:

- 1) ПНУ – парафино-нафтеновые углеводороды, первая группа ГХС;
- 2) МЦА – моноциклоароматические углеводороды, вторая группа ГХС, содержащая преимущественно моноциклические соединения;
- 3) БЦА – бициклоароматические углеводороды, третья группа ГХС, содержащая преимущественно бициклические соединения;
- 4) ПЦА – полициклоароматические углеводороды, четвертая группа ГХС, содержащая преимущественно полициклические соединения;
- 5) Смолы 1 – смолистые вещества, пятая группа ГХС, состоящая преимущественно из циклических конденсированных систем ароматических, нафтенных и гетероциклических колец, соединенных между собой короткими алифатическими мостиками;
- 6) Смолы 2 – смолистые вещества, шестая группа ГХС, состоящая преимущественно из бициклических конденсированных систем ароматических, нафтенных и гетероциклических колец, соединенных между собой короткими алифатическими мостиками;
- 7) Асфальтены – седьмая группа ГХС, состоящая из полициклических конденсированных ароматических структур с включением гетероциклов преимущественно с серой и азотом, с боковыми заместителями в виде предельных алифатических цепей и нафтенных колец, содержащих функциональные полярные группы с кислородным атомом.

ГЛАВА 3 СРАВНЕНИЕ КАЧЕСТВА БИТУМОВ (БИТУМНЫХ ОСНОВ), ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ НПЗ

Для проведения исследовательских работ в качестве базового компонента для приготовления модифицированных вяжущих были взяты образцы промышленных битумов и гудронов, произведенные в 2018-2020 гг. на восьми НПЗ, расположенных в трех регионах РФ: ЦФО, ПФО, СФО.

Расположение нефтеперерабатывающих заводов в разных регионах страны обуславливает различия в сырьевой корзине нефтей, поступающих в переработку. Так, если НПЗ центрального федерального округа (АО «РНПК») перерабатывает преимущественно среднетрубную нефть западно-сибирских месторождений, то на предприятиях ПФО и СФО значительную долю в составе нефтесмесей занимают нефти региональных месторождений: Саратовских, Самарских, Оренбургских (АО «СНПЗ», АО «НК НПЗ», ПАО «Саратовский НПЗ»), Башкирских (Башнефть-Новойл, Башнефть-Уфанефтехим), а также Красноярского края (АО «АНПЗ ВНК», АО «АНХК»). Использование разного исходного сырья является одним из главных факторов, определяющих расхождения в качестве получаемых продуктов [15,32,143]. Вторым ключевым фактором является различие в способах получения битумов. Несмотря на то, что на всех рассматриваемых производственных площадках в качестве основной стадии битумного производства используется процесс окисления гудрона (или смесового сырья на его основе), аппаратное оформление установок имеет существенные различия: как в типах окислительных реакторов (пустотелые колонны, кубы периодического действия, трубчатые реактора змеевикового типа), так и в реализации других стадий процесса (подготовки сырья, компаундирования).

Таким образом, образцы, отобранные для исследования, позволяют охватить широкий спектр потенциальных битумных основ для получения модифицированных вяжущих и обеспечить возможность выявления зависимостей показателей качества конечного продукта от исходного.

3.1 «Классические» физико-механические характеристики

Традиционные, применяемые с середины прошлого века показатели качества битумов, были определены для отобранных битумных основ и представлены в виде графиков на Рисунках 13-19.

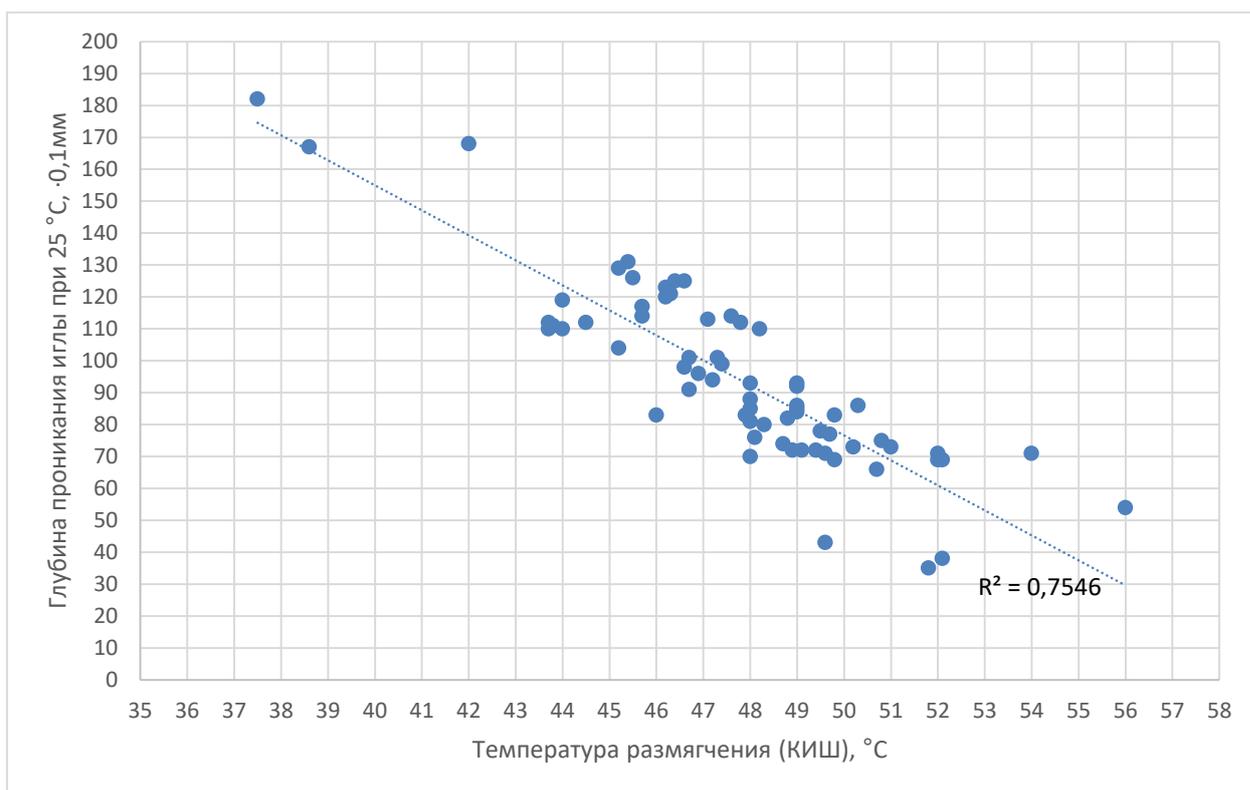


Рисунок 13 - Значения температуры размягчения и глубины проникания иглы при 25 °С исходных битумных основ

Из данных, представленных на Рисунке 13 следует, что взятые для исследований образцы имеют широкий разброс значений как по температуре размягчения (диапазон значений от 37,5 до 56 °С), так и по пенетрации при 25 °С (диапазон значений от 35 до 182 ·0,1мм). При этом даже при одинаковых значениях температуры размягчения разброс значений глубины проникания иглы составляет до 40-50 единиц, что говорит о достаточно широкой выборке, обеспечивающей хорошую репрезентативность.

Такой существенный разброс значений объясняется тем, что на этом графике сведены данные по всем образцам без разделения их по производителям. При этом, как уже говорилось, качество получаемого образца напрямую зависит от условий производства: используемого сырья, технологии получения, типа реактора окисления, параметров процесса. Разделение образцов по регионам (Рисунок 14) позволяет в определенной степени учесть сырьевой фактор и увидеть более четкие зависимости показателей, согласующиеся с литературными данными [14,16-18]. При этом величина достоверности аппроксимации построенных графиков для разных производственных площадок существенно отличается: так, если для образцов из РБ и СФО значения находятся на достаточно высоком уровне (0,96 и 0,87, соответственно), и можно говорить о выраженной линейной зависимости, то для ПФО и ЦФО эти значения ниже (0,79 и 0,37, соответственно).

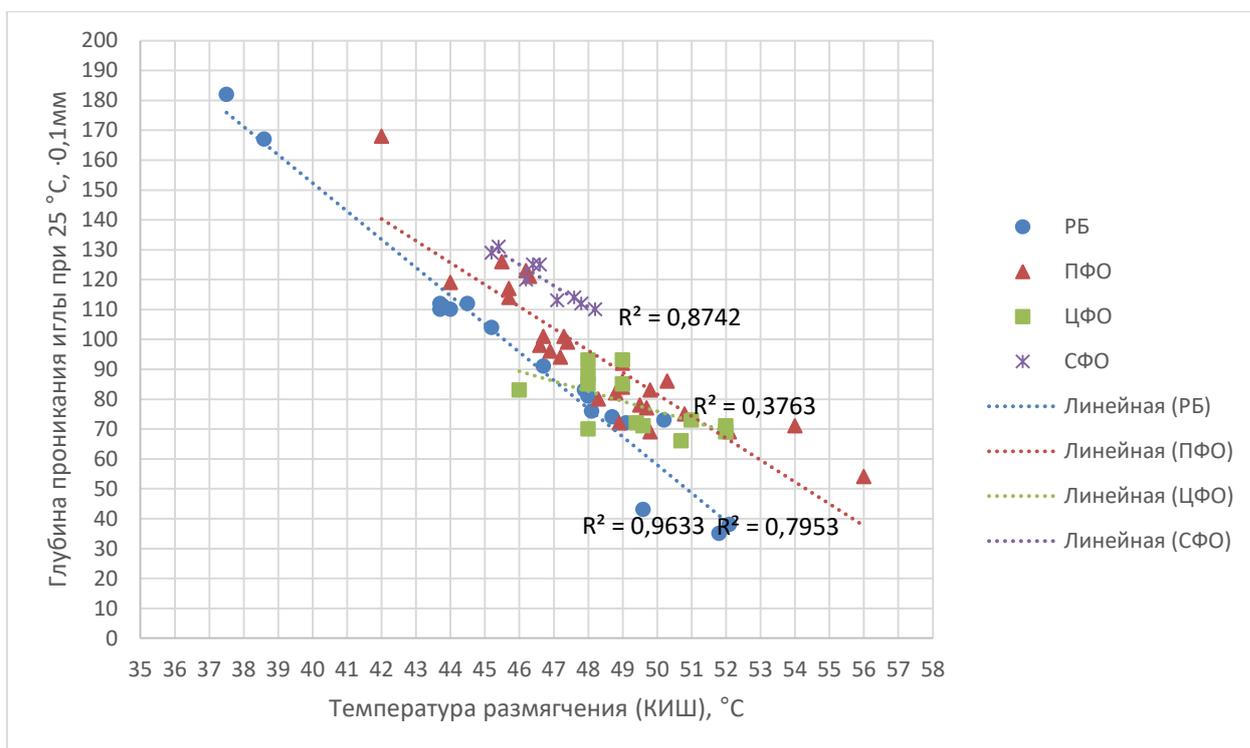


Рисунок 14 - Значения температуры размягчения и глубины проникания иглы при 25 °С исходных битумных основ с разделением по регионам производства

Выделение производственных площадок Республики Башкортостан в отдельную группу – несмотря на то, что территориально они относятся к ПФО – связано со значительными отличиями в составе корзины перерабатываемых нефтей, а именно: с широким использованием тяжелой нефти Арлано-Чекмагушевских месторождений [15,144].

Низкотемпературные свойства битумных основ оценивались по температуре хрупкости.

На Рисунке 15 приведены данные по температуре хрупкости исследуемых образцов в зависимости от температуры размягчения. Как видно из графика, по этому показателю также охвачен широкий спектр значений: от -35°C до -7°C .

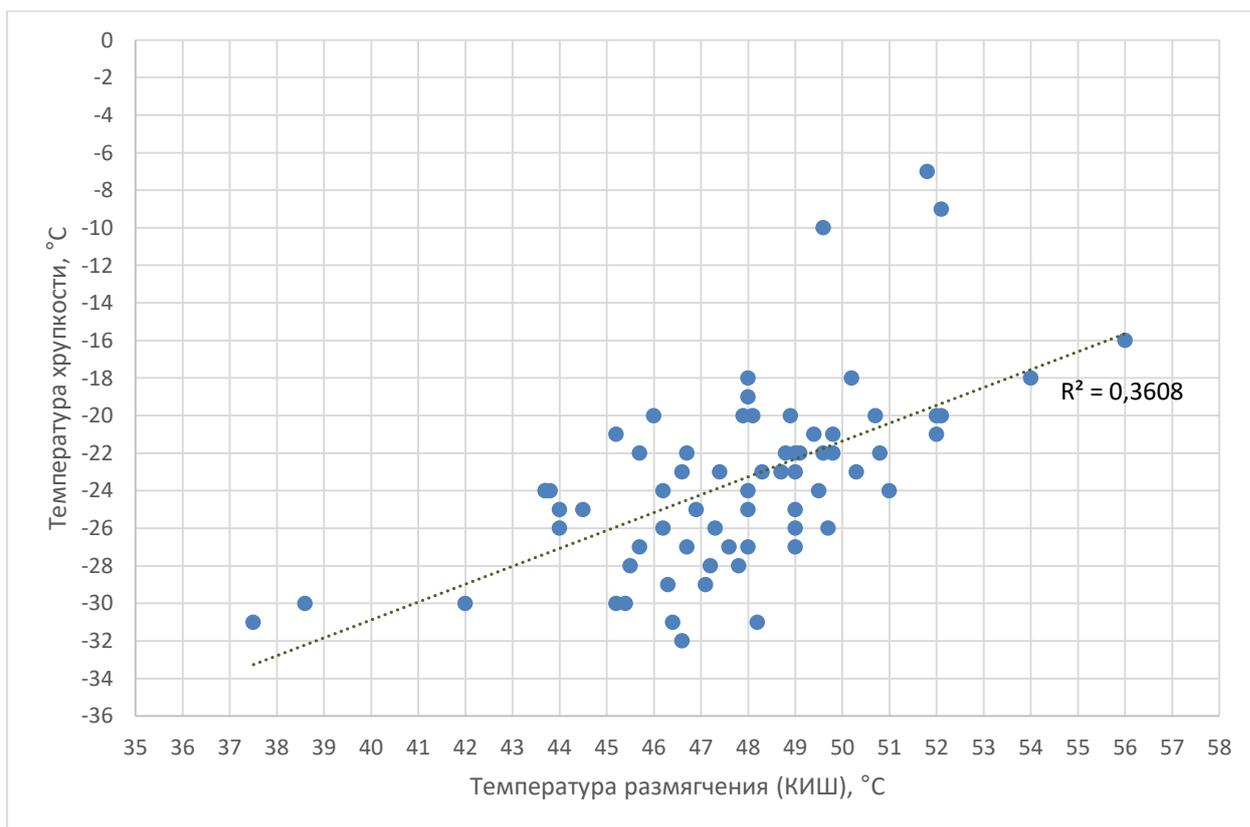


Рисунок 15 - Значения температуры размягчения и температуры хрупкости исходных битумных основ

Разброс значений выглядит здесь менее упорядоченным, чем в случае с глубиной проникания иглы, и величина достоверности аппроксимации для

линейной или степенной (квадратичной) функции имеет близкие значения: 0,36 и 0,38, соответственно. При этом общую тенденцию – повышение температуры хрупкости при увеличении температуры размягчения – все же можно отметить. Группирование образцов по регионам производства иллюстрирует эту зависимость более наглядно (см. Рисунок 16).

Отдельно следует выделить три образца, имеющих худшие (наиболее высокие) значения температуры хрупкости: -7, -9 и -10 °С. Эти образцы представляют собой неокисленные утяжеленные гудроны, полученные из нефти Арлано-Чекмагушевских месторождений.

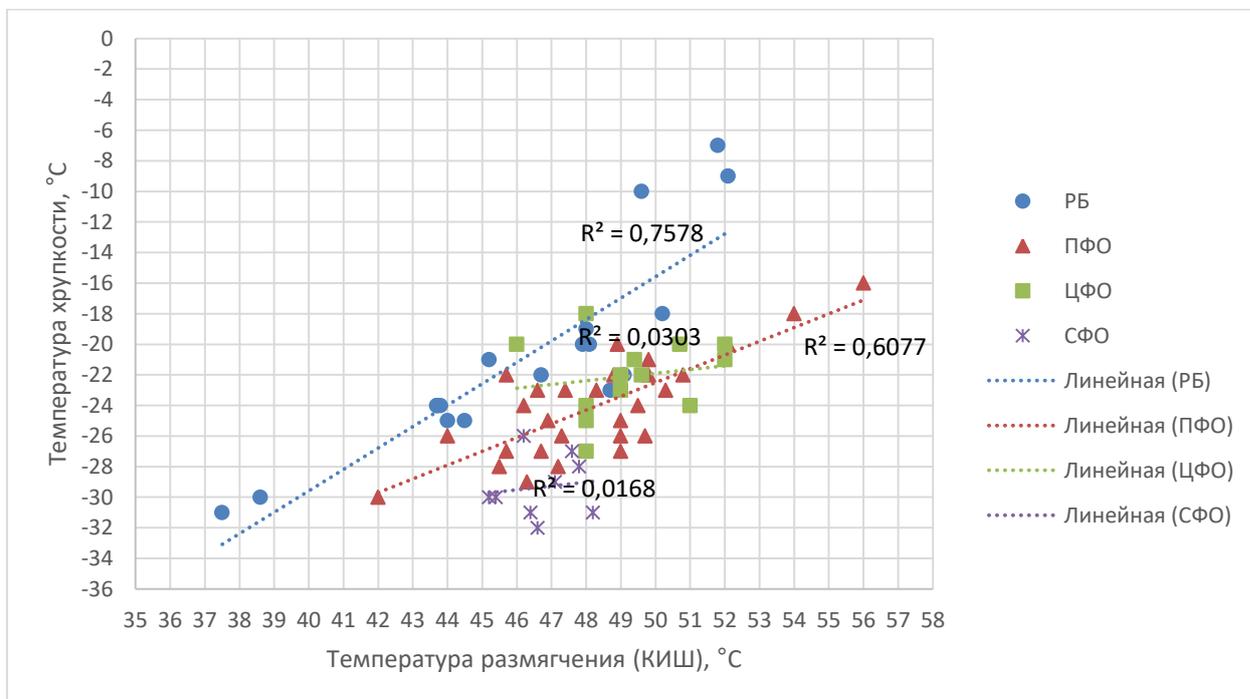


Рисунок 16 - Значения температуры размягчения и температуры хрупкости исходных битумных основ с разделением по регионам производства

Важной эксплуатационной характеристикой вяжущего является интервал пластичности (или интервал работоспособности) – температурный диапазон (алгебраическая разность) между температурой размягчения и температурой хрупкости. Чем он шире, тем более универсальным является продукт, т.е. показывает лучшее сочетание высоко- и низкотемпературных

свойств: устойчивость к колееобразованию при нагреве дорожного полотна (летом) и прочность, морозостойкость при охлаждении (зимой) [53,145].

На Рисунке 17 показаны значения интервала пластичности исследуемых образцов с привязкой к их температурам размягчения и хрупкости.

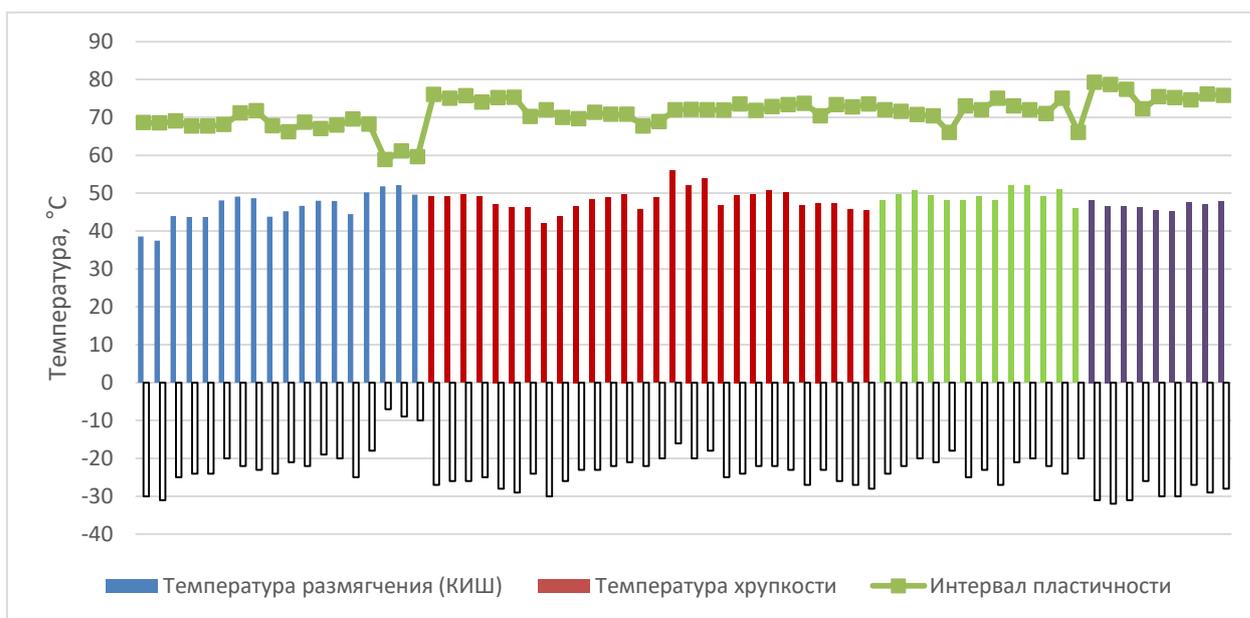


Рисунок 17 - Значения интервала пластичности, температуры размягчения и температуры хрупкости исходных битумных основ

Из представленных данных следует, что наименьшим интервалом пластичности характеризуются неокисленные битумы (сверхвысоковязкие гудроны) с уфимской производственной площадки. Это связано с их повышенной температурой хрупкости, которая не соответствует ни ГОСТ 33133-2014, ни даже ГОСТ 22245-90.

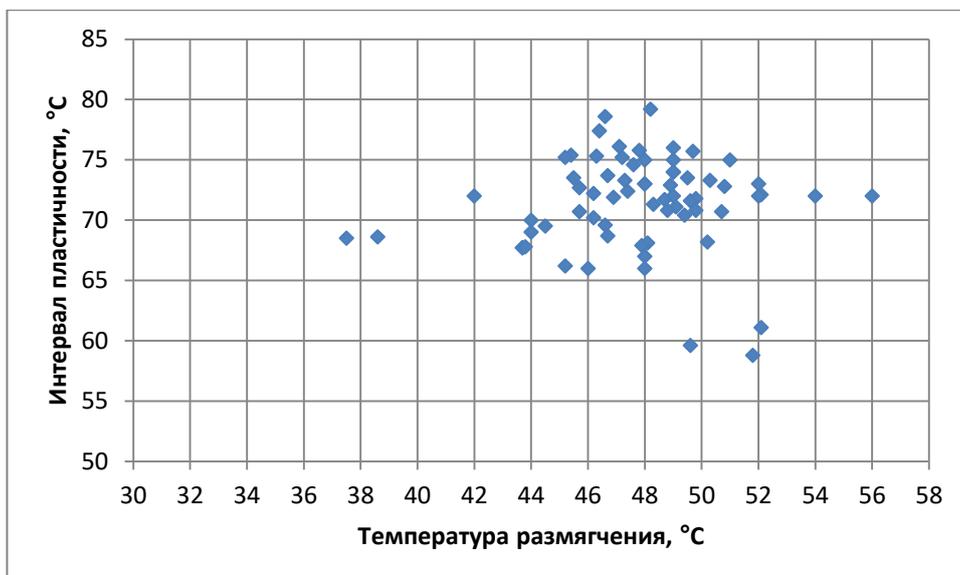


Рисунок 18 - Значения интервала пластичности исходных битумных основ в зависимости от температуры размягчения

Из графических данных, представленных на Рисунке 18, следует, что явной зависимости интервала пластичности от температуры размягчения не наблюдается.

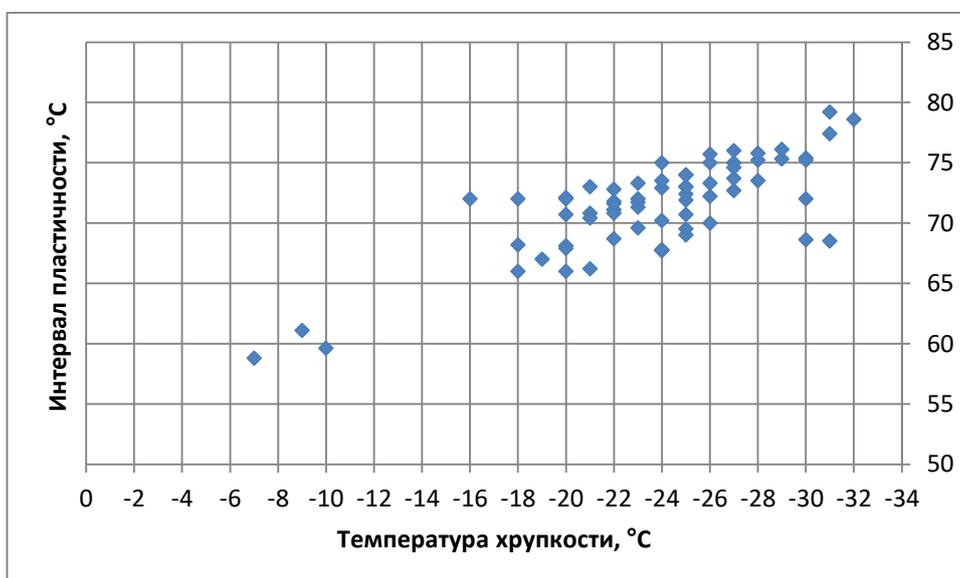


Рисунок 19 - Значения интервала пластичности исходных битумных основ в зависимости от температуры хрупкости

В целом, из рисунков 17-19 можно сделать вывод, что разброс значений интервала пластичности в исследованной выборке образцов достаточно широк (от 58,8 до 79,2 °С), при этом, хотя этот показатель напрямую зависит от обеих (верхней и нижней) критических температур, по данным, представленным на Рисунках 18 и 19, видно, что в этой выборке большее влияние на интервал пластичности имеет температура хрупкости, чем температура размягчения. В целом, чем ниже температура хрупкости, тем более широким интервалом пластичности характеризуется битумная основа (Рисунок 19). В отношении температуры размягчения явной зависимости не просматривается (Рисунок 18). Наименьшим интервалом пластичности характеризуются неокисленные тяжелые гудроны с производственной площадки Башкирского региона, имеющие, как уже было сказано выше, худшие значения температуры хрупкости по сравнению со всеми другими образцами – окисленными битумами.

3.2 Исследования по методологии «Суперпэйв»

Отдельный интерес представляло исследование образцов битумных основ по показателям, входящим в методологию «Суперпэйв», основанную на определении фундаментальных характеристик битумного вяжущего в зависимости от температуры и нагрузки.

Для установления взаимосвязи динамической вязкости и температуры размягчения битумной основы была построена соответствующая диаграмма (рисунок 19).

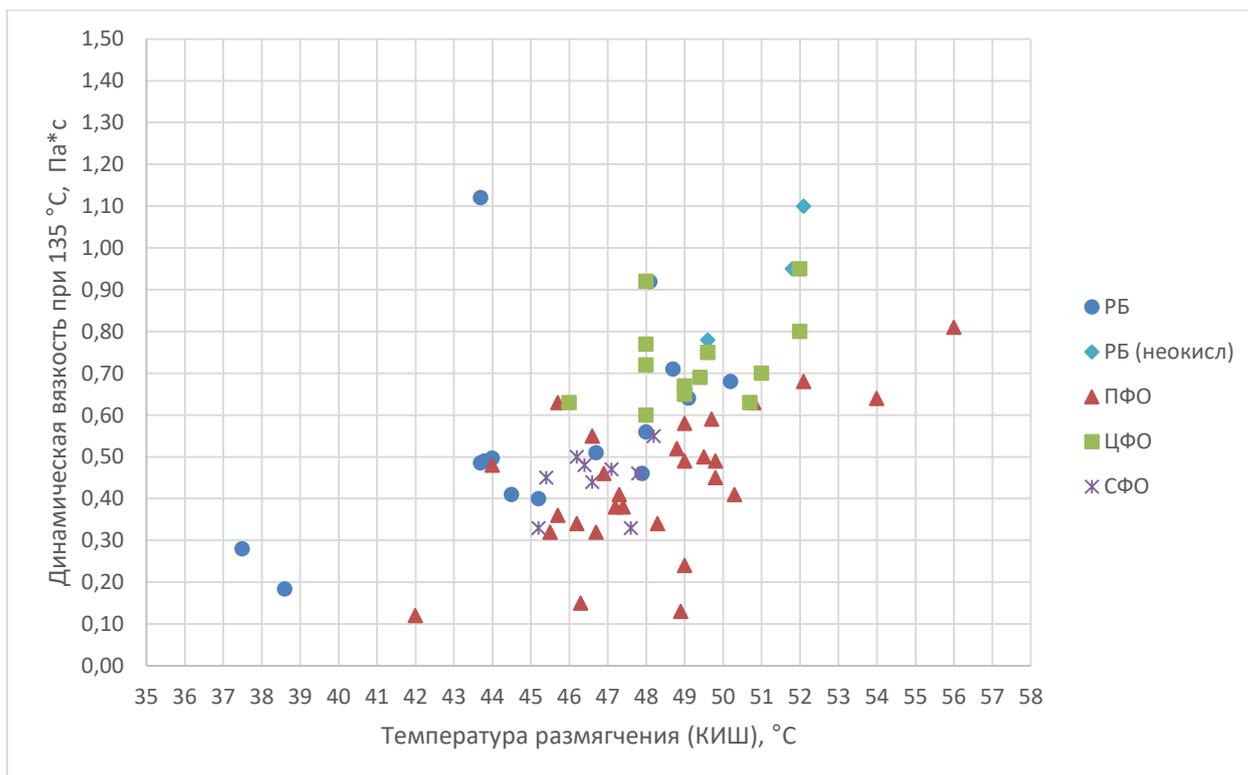


Рисунок 19 - Взаимосвязь динамической вязкости и температуры размягчения битумной основы

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 58400.1-2019 определение динамической вязкости образцов проводилось при температуре 135 °C. Однако поскольку этот показатель имеет экспоненциальную зависимость от температуры испытания, ее значение играет важную роль в обеспечении адекватности и применимости получаемых результатов. Так, если при 60 °C динамическая вязкость битумов (с КИШ от 45 до 55 °C) составляет в среднем 100-500 Па*с, и ее взаимосвязь от температуры размягчения хорошо прослеживается, то при 135 °C значения вязкости существенно уменьшаются: до уровня 0,1-1,0 Па*с. При таких значениях возрастает влияние погрешности измерений и установить зависимость динамической вязкости от температуры размягчения (в том диапазоне КИШ, который характерен для стандартных дорожных битумов) не представляется возможным, что подтверждают результаты, представленные на Рисунке 19. Оптимальным интервалом определения для таких битумных основ следует считать

температурный интервал 80-100 °С [120], где значение определяемого параметра вязкости для различных марок битума изменяется в достаточно широких пределах: в среднем на уровне 2-10 Па*с при 100 °С и 7-70 Па*с при 80 °С.

На Рисунке 20 представлены графики зависимости верхнего значения температурного диапазона эксплуатации (верхнего значения марки PG по ГОСТ Р 58400.1-2019) от температуры размягчения по КИШ.

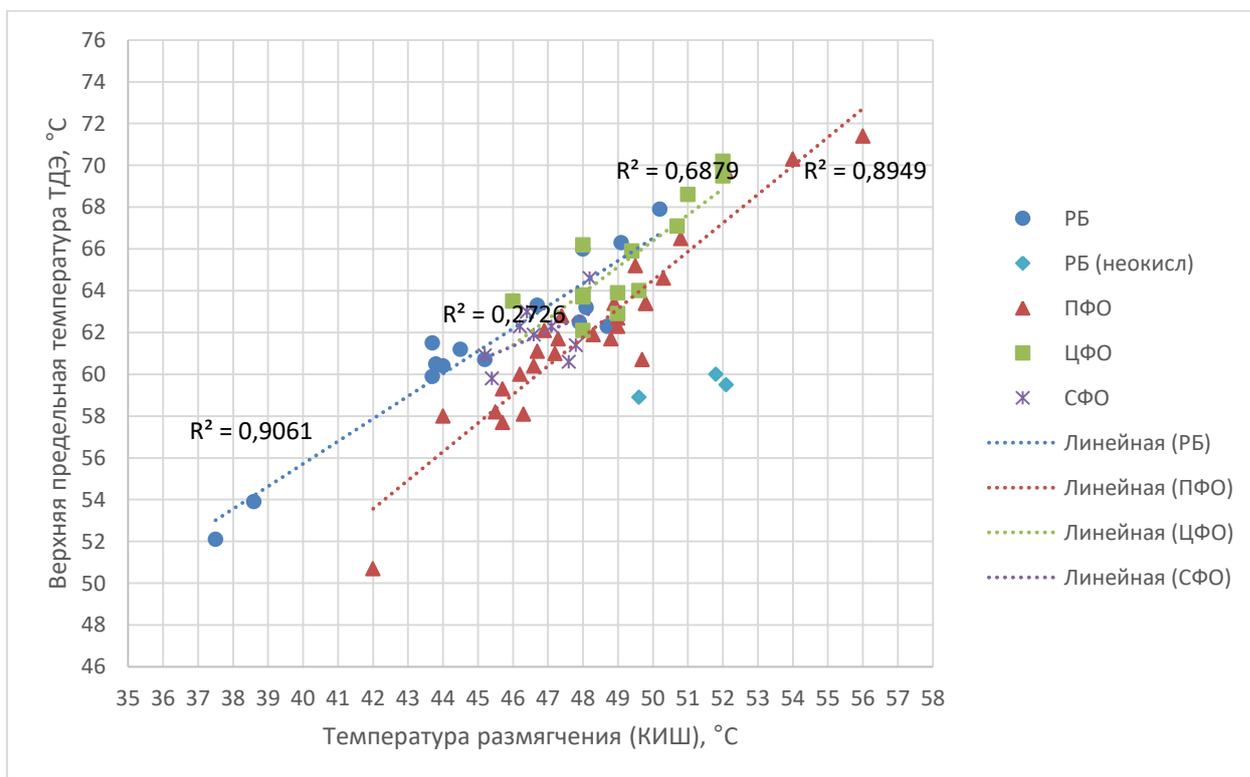


Рисунок 20 - Взаимосвязь верхней температуры ТДЭ и температуры размягчения исходных битумных основ с разделением по регионам производства

Как видно из представленных графических данных, для каждой из четырех региональных групп эта зависимость достаточно явно выражена и имеет линейный вид. При этом неокисленные образцы также соответствуют общей тенденции.

Аналогичным образом проанализировали зависимость нижнего значения ТДЭ от температуры хрупкости. На Рисунке 21 в графическом виде представлены значения нижней температуры ТДЭ и температуры хрупкости исходных битумных основ с разделением по регионам производства.

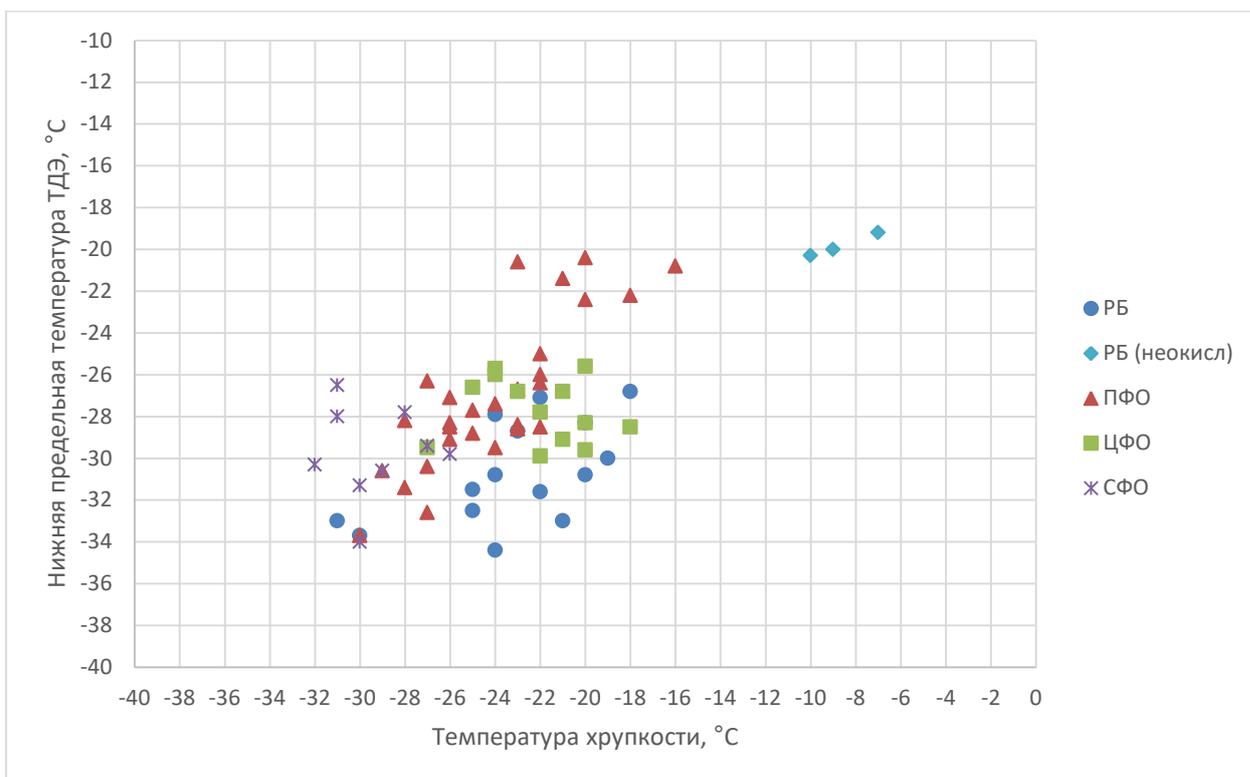


Рисунок 21 - Значения нижней температуры ТДЭ и температуры хрупкости исходных битумных основ с разделением по регионам производства

Из данных, представленных на Рисунке 21, следует, что в отношении низкотемпературных характеристик подобная зависимость не просматривается: явной взаимосвязи между температурой хрупкости и нижней границей марки PG не наблюдается. Причем это справедливо как для всей выборки в целом, так и с учетом деления по регионам. Касательно неокисленных образцов можно отметить, что, исходя из полученных данных, для них характерна наибольшая разница между значением температуры хрупкости и минимальной критической температурой ТДЭ.

Аналогичное сравнение было проведено для интервала пластичности (ИП) и температурного диапазона эксплуатации (ТДЭ) - показателей, объединяющих верхние и нижние предельные температуры и являющихся основой для оценки работоспособности вяжущего при различных температурных условиях. На Рисунке 22 в графическом виде представлены значения температурного диапазона эксплуатации и интервала пластичности исследованных образцов исходных (немодифицированных) битумных основ.

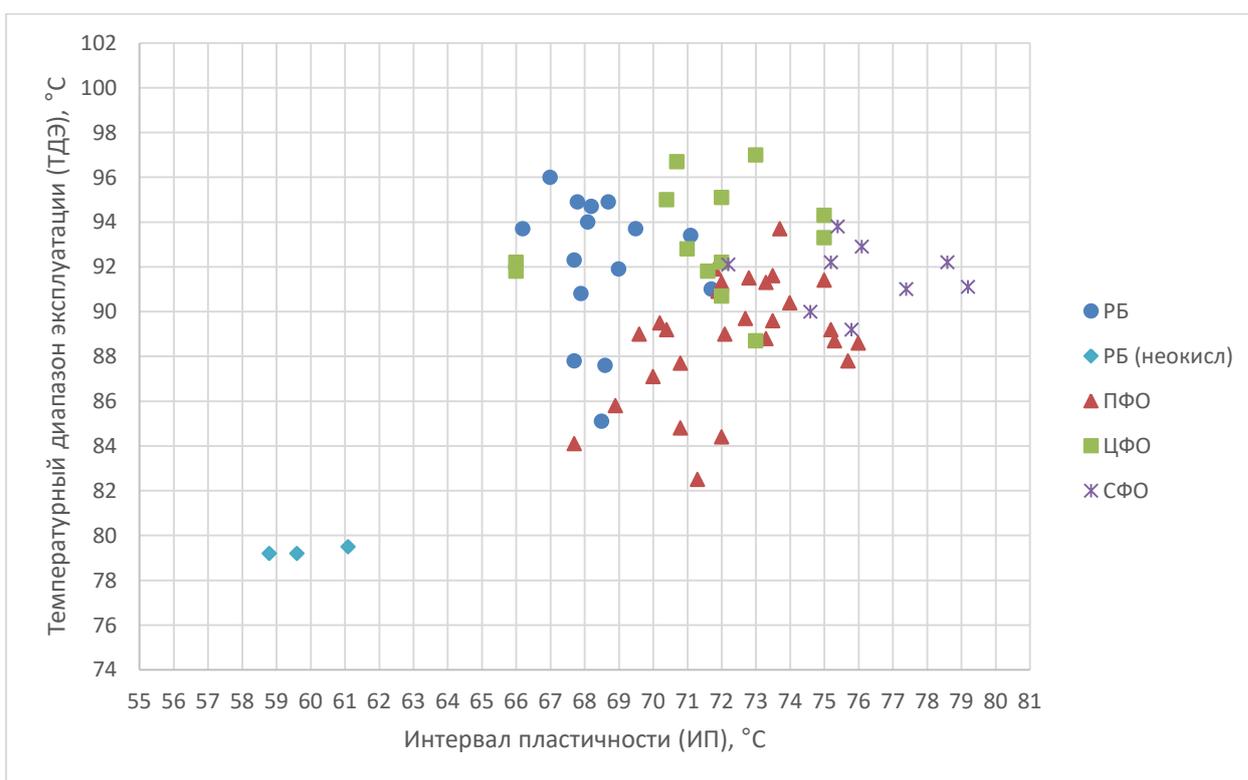


Рисунок 22 - Значения температурного диапазона эксплуатации и интервала пластичности исходных битумных основ

Из Рисунка 22 видно, что разброс значений довольно хаотичен, явных зависимостей не наблюдается, в том числе и с учетом группирования по регионам производства. Это связано с аналогичной картиной для низкотемпературных характеристик [145].

Для установления зависимостей показателей качества битумных основ от их группового химического состава было определено содержание групп

углеводородов на хроматографе «Градиент» (описание метода приведено в разделе 2). Результаты представлены по четырем группам:

- парафино-нафтеновые углеводороды (ПНУ);
- ароматические углеводороды (АУ);
- смолы;
- асфальтены.

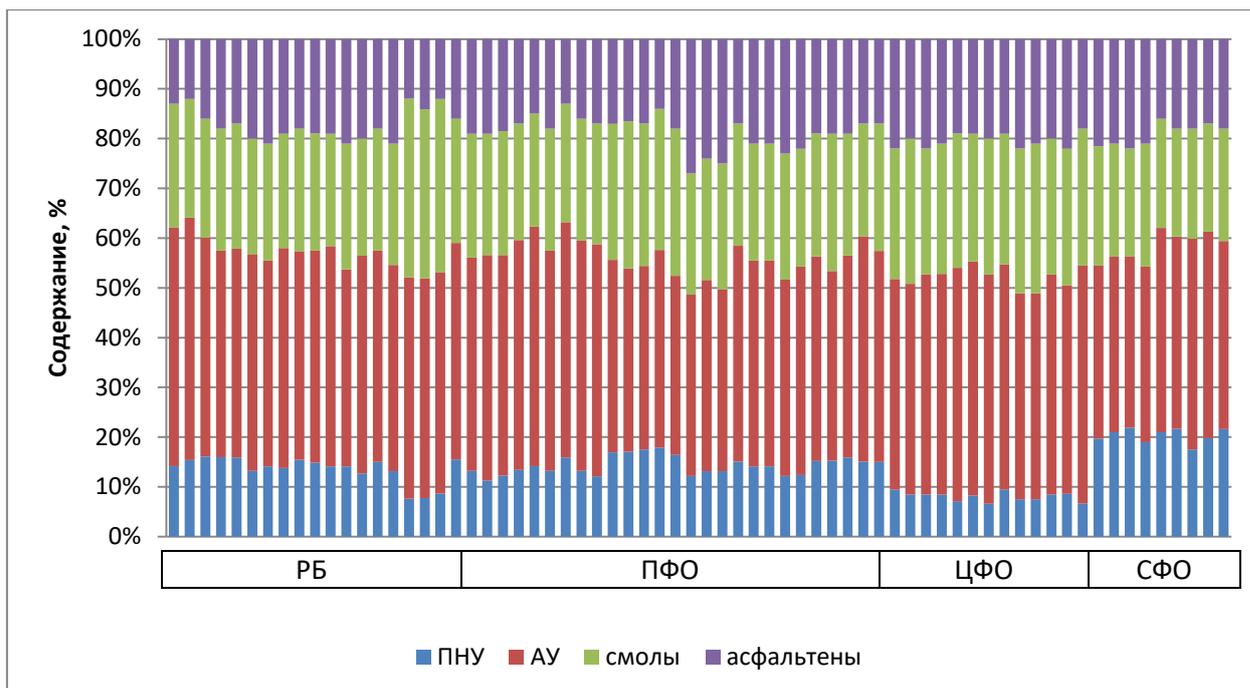


Рисунок 23 - Групповой химический состав образцов битумных основ, полученных на различных производственных площадках

Результаты определения группового химического состава образцов битумных основ, представленные на Рисунке 23, показывают достаточно широкий разброс содержания основных групп углеводородов. Так, содержание парафино-нафтеновых соединений в разных образцах изменяется от 6,6 до 21,9%, ароматических углеводородов - от 34,4 до 48,7%, смол - от 21,7 до 35,9%, асфальтенов - от 12 до 27%.

Следующей задачей текущего исследования было определение влияния группового химического состава битумных основ на показатели качества получаемых из них полимерно-модифицированных битумов.

Выводы к главе 3

Испытания образцов битумных основ, отобранных с разных производственных площадок, показали достаточно широкий разброс значений по определяемым показателям в исследованной выборке образцов, что обуславливает ее хорошую репрезентативность.

Графики, построенные с разделением образцов по регионам, показывают существенно более выраженные зависимости показателей, чем обобщенные, что говорит о значительном влиянии сырьевого фактора на качественные характеристики продуктов. В то же время, величина достоверности аппроксимации построенных графиков для разных производственных площадок также заметно отличается.

Определение динамической вязкости образцов при температуре 135 °С, что предусмотрено действующим стандартом, не позволяет установить ее зависимость от температуры размягчения для стандартных дорожных битумов, поскольку в таких условиях показатель уходит в область экстремально низких значений, и существенно возрастает влияние погрешности измерений.

Сопоставление показателей, определяемых по методологии «Суперпэйв», с традиционно применяемыми в отрасли показало наличие взаимозависимости в отношении высокотемпературных характеристик (верхняя предельная температура температурного диапазона эксплуатации и температура размягчения) и отсутствие выраженной взаимосвязи в отношении показателей морозостойкости (нижняя предельная температура температурного диапазона эксплуатации и температура хрупкости).

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА БИТУМНЫХ ОСНОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

4.1 Подбор состава и приготовление образцов модифицированных битумных вяжущих

Для продолжения исследований были наработаны лабораторные образцы модифицированных вяжущих путем введения в исходные битумные основы СБС-полимера и пластификатора в определенном количестве.

Оптимальное количество вводимого полимера должно подбираться индивидуально для каждого конкретного случая в зависимости от применяемой битумной основы и требуемых конечных свойств ПБВ/ПМБ.

В странах СНГ [22,29,39,116] до настоящего времени наиболее целесообразным считается вводить в битум не более 3,5% СБС-полимера. Также экспериментальные исследования [29] показали, что ПБВ с дополнительным вводом пластификатора (И-40А) даже при более низком содержании СБС (3,0-3,5%) показывает лучшие результаты, чем образец с 5% СБС, но без пластификатора.

В зарубежных странах содержание СБС-полимера в битумах при модификации колеблется от 3% мас. (низкомодифицированное вяжущее) до 7% мас. (высокомодифицированное вяжущее) [52,129].

Для обеспечения возможности проведения сравнительных исследований в рамках текущей работы для всех образцов вводилось одинаковое количество СБС-полимера - 3,5% мас., и пластификатора (масла И-40А) – 6% мас.

Всего было приготовлено 68 стандартных образцов ПМБ (по одному образцу из каждой битумной основы), а также 6 дополнительных образцов с различным содержанием пластификатора.

4.2 Поиск корреляций между качеством битумных основ и эксплуатационными характеристиками модифицированных битумных вяжущих

В целях установления взаимосвязей полученные образцы ПМБ исследовались по «классическим» показателям (температура размягчения, глубина проникания иглы, температура хрупкости), а также по показателям, регламентированным ГОСТ Р 58400.1 (верхняя и нижняя предельные температуры температурного диапазона эксплуатации) [145].

4.2.1 Температура размягчения и глубина проникания иглы при 25 °С

На Рисунке 24 приведен график зависимости глубины проникания иглы при 25 °С от температуры размягчения по КИШ для образцов модифицированных вяжущих с разделением по регионам производства исходных битумных основ.

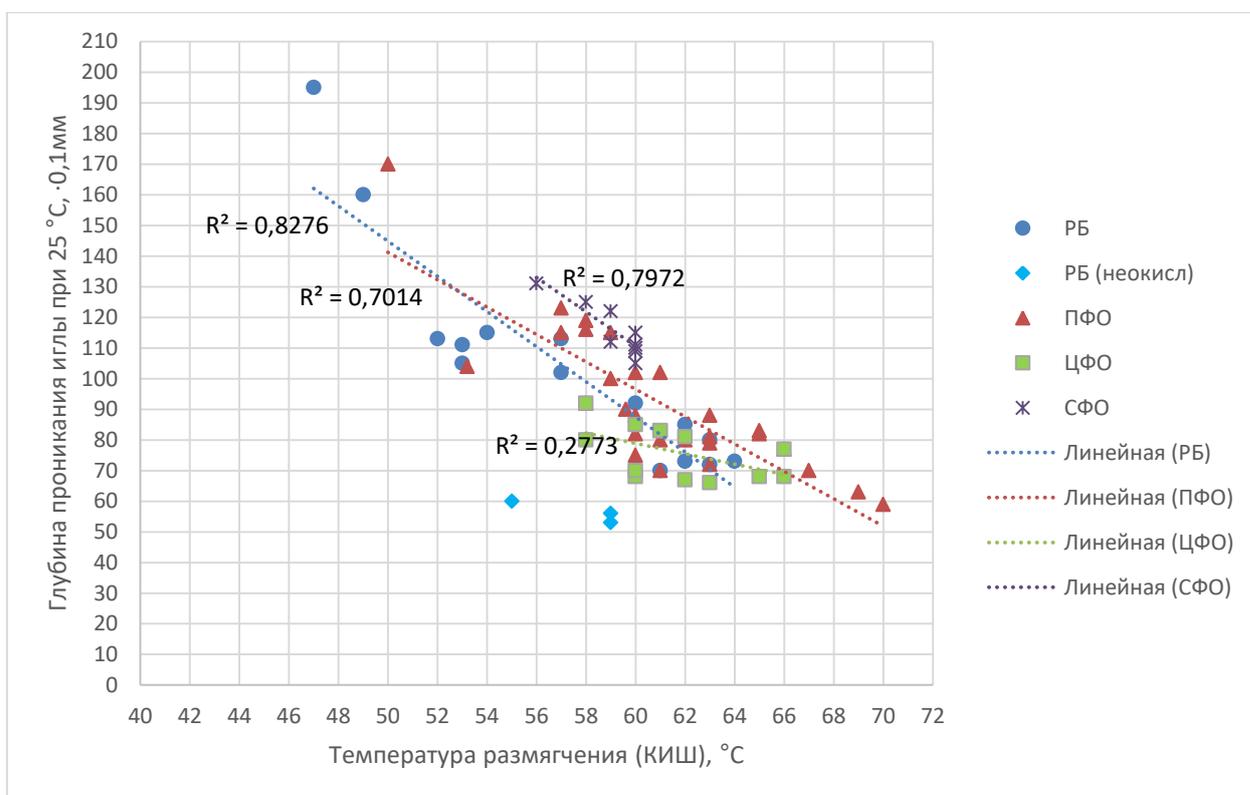


Рисунок 24 - Значения температуры размягчения и глубины проникания иглы при 25 °С СБС-модифицированных битумных вяжущих

Из графиков видно, что зависимость глубины проникания иглы при 25 °С для модифицированных вяжущих (Рисунок 24) носит такой же характер, как и для немодифицированных (Рисунок 13). При этом важно отметить, что для большинства образцов подобранный состав модифицированного вяжущего (содержание СБС и пластификатора) позволил существенно повысить температуру размягчения при сохранении того же уровня пенетрации (Рисунок 25).

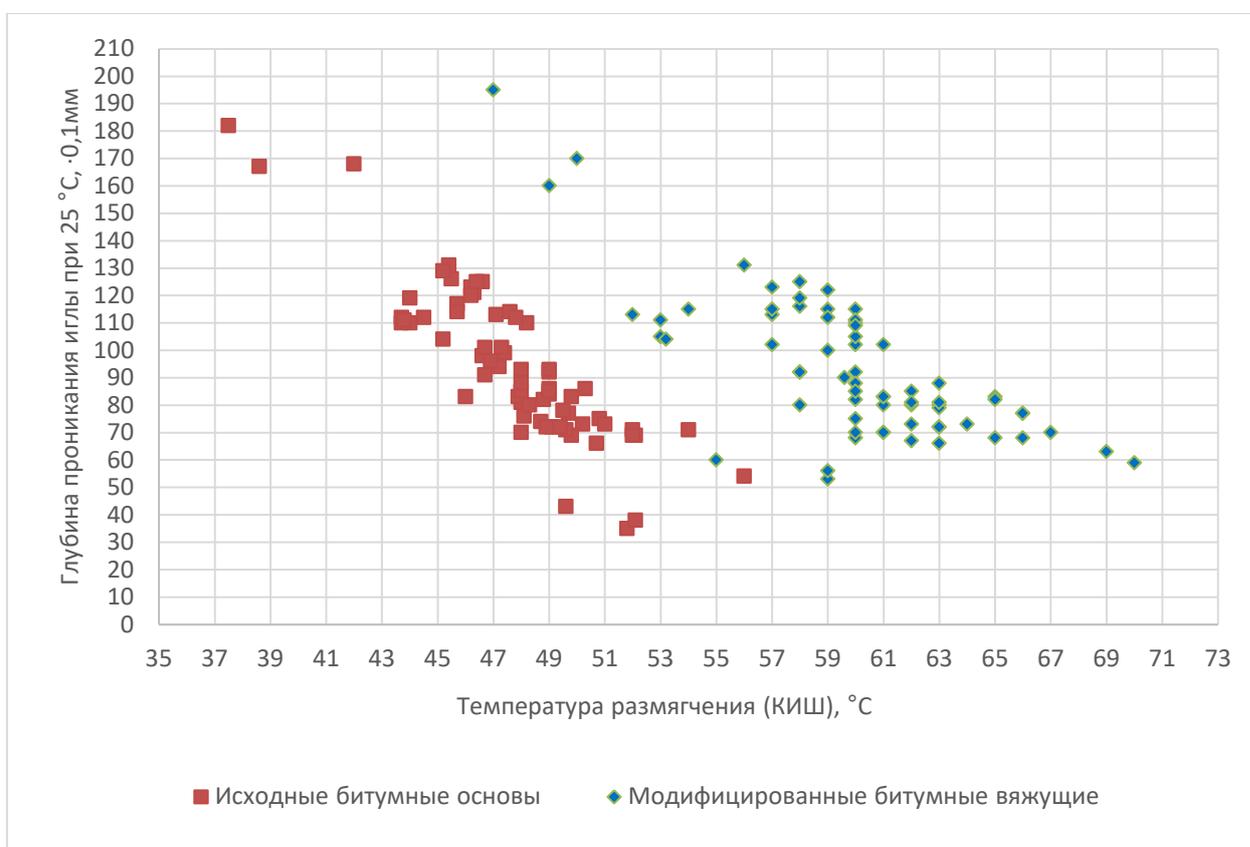


Рисунок 25 - Значения температуры размягчения и глубины проникания иглы при 25 °С модифицированных и немодифицированных образцов

Из данных, представленных на Рисунке 25, видно, что в результате модификации температура размягчения вяжущего повысилась на 8-16 °С, за исключением неокисленных образцов, где отмечено наименьшее изменение, которое составило 5,4-7,2 °С.

4.2.2 Температура размягчения и температура хрупкости

На Рисунке 26 приведены данные по температуре хрупкости модифицированных образцов в зависимости от температуры размягчения по КИШ с разделением по регионам производства исходных битумных основ.

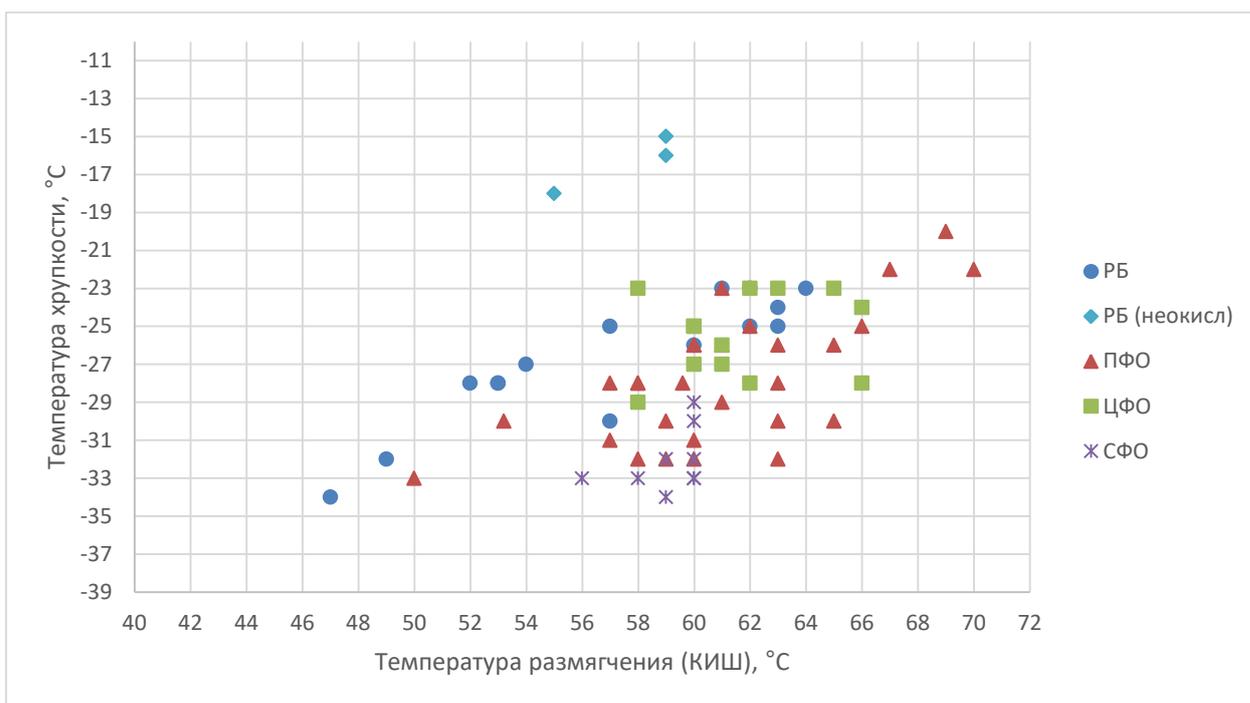


Рисунок 26 - Значения температуры размягчения и температуры хрупкости СБС-модифицированных битумных вяжущих

Касательно температуры хрупкости наблюдается аналогичная картина: общий вид графиков такой же, как и для немодифицированных битумных основ (Рисунок 15), но со значительным смещением значений в сторону расширения интервала пластичности (Рисунок 27). При этом температура размягчения при модификации изменяется более существенно, чем температура хрупкости, поскольку изменение низкотемпературных характеристик зависит в первую очередь от типа и количества вводимого пластификатора [29,32,146], а в нашем случае эти параметры не изменялись. Но в условиях производства это позволяет регулировать эксплуатационные

свойства вяжущего в зависимости от конкретной потребности и экономической целесообразности.

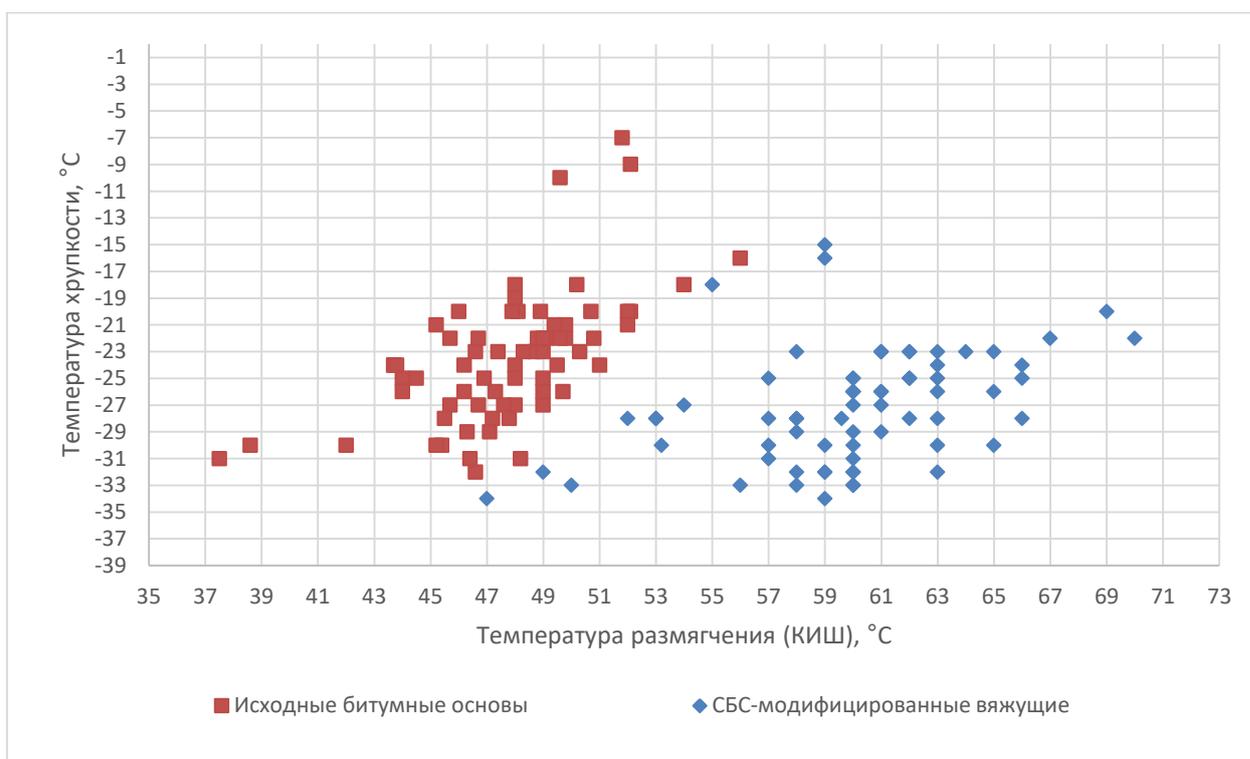


Рисунок 27 - Значения температуры размягчения и температуры хрупкости модифицированных и немодифицированных образцов

Из Рисунка 27 видно, что при общем существенном увеличении температуры размягчения изменение температуры хрупкости составило всего 2-8 °C.

4.2.3 Предельные температуры ТДЭ, интервал пластичности и температурный диапазон эксплуатации

На Рисунке 28 приведены значения температурного диапазона эксплуатации (ТДЭ) в зависимости от интервала пластичности для модифицированных и немодифицированных образцов. Из представленных данных следует, что явной зависимости не наблюдается по причине значительных отличий в методах определяемых показателей.

При этом на графике хорошо видно, что оба показателя (и ИП, и ТДЭ) имеют лучшие (более высокие) значения у модифицированных вяжущих, чем у исходных битумных основ. Увеличение температурного диапазона эксплуатации после модификации составило от 7,1 до 14,4 °С, интервала пластичности - от 11 до 20 °С.

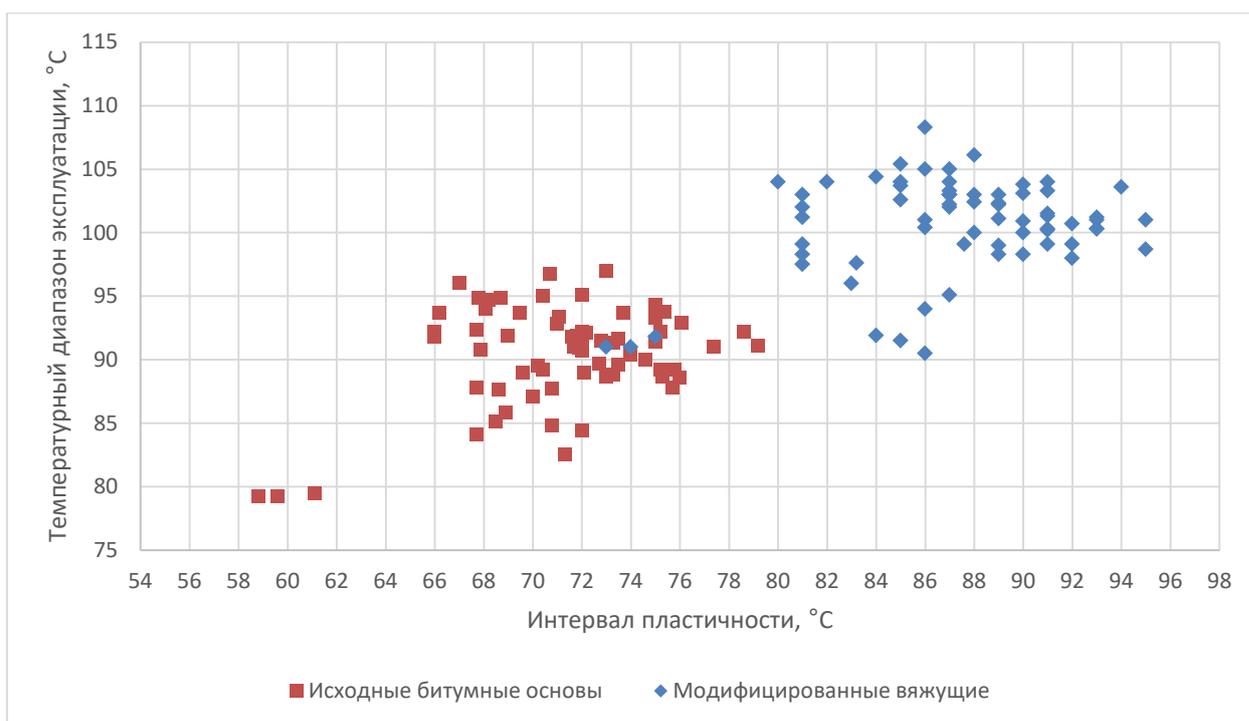


Рисунок 28 - Значения температурного диапазона эксплуатации (ТДЭ) в зависимости от интервала пластичности модифицированных и немодифицированных образцов

Если рассмотреть зависимость ТДЭ модифицированного вяжущего от ТДЭ немодифицированного, то видим, что массив точек располагается практически линейно, причем как в отношении всей выборки в целом (Рисунок 29), так и с учетом разделения по регионам производства (Рисунок 30).

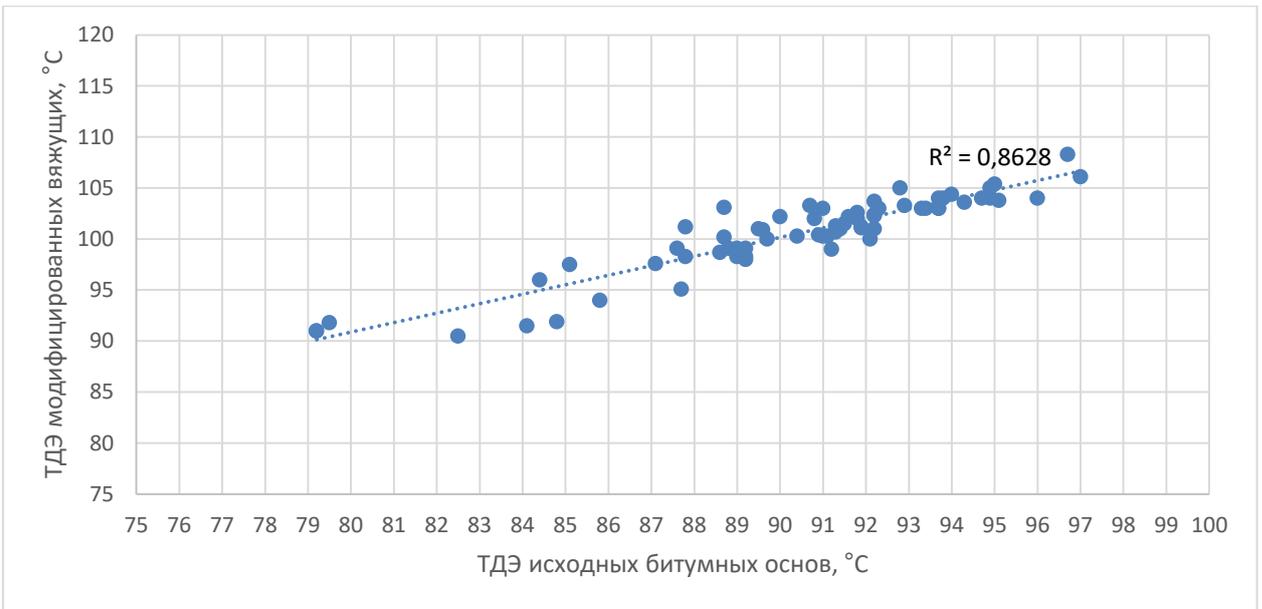


Рисунок 29 - Температурный диапазон эксплуатации модифицированных и немодифицированных битумных вяжущих

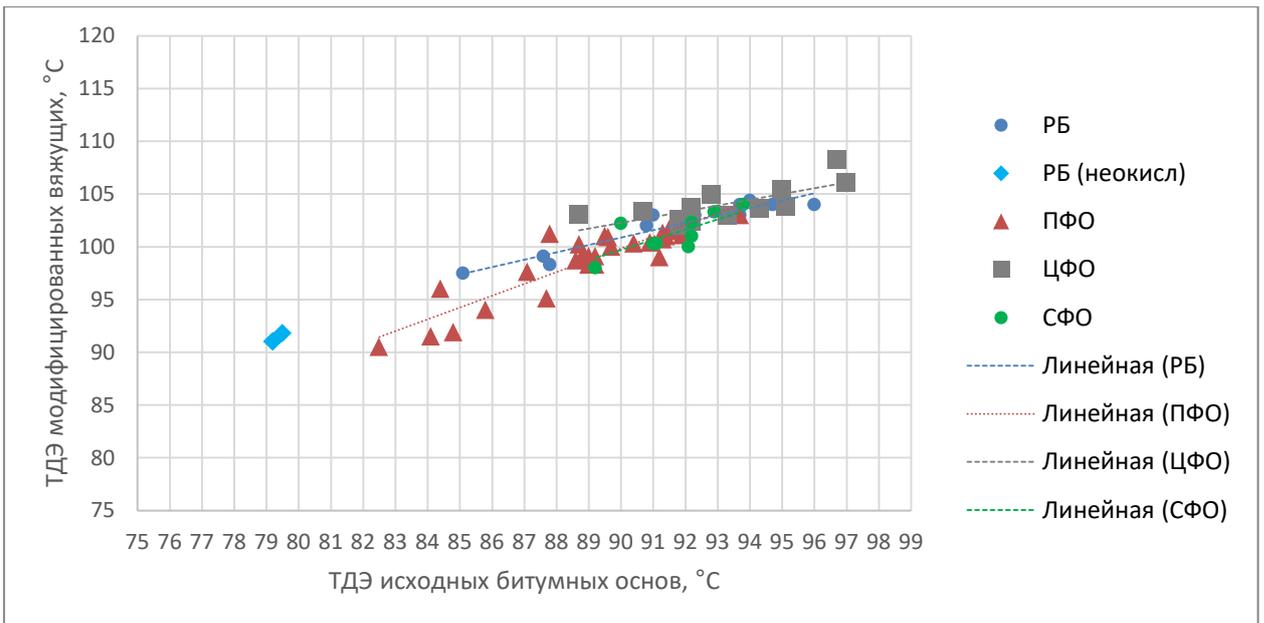


Рисунок 30 - Температурный диапазон эксплуатации модифицированных и немодифицированных битумных вяжущих

Далее были построены графические зависимости верхней и нижней предельных температур в отдельности.

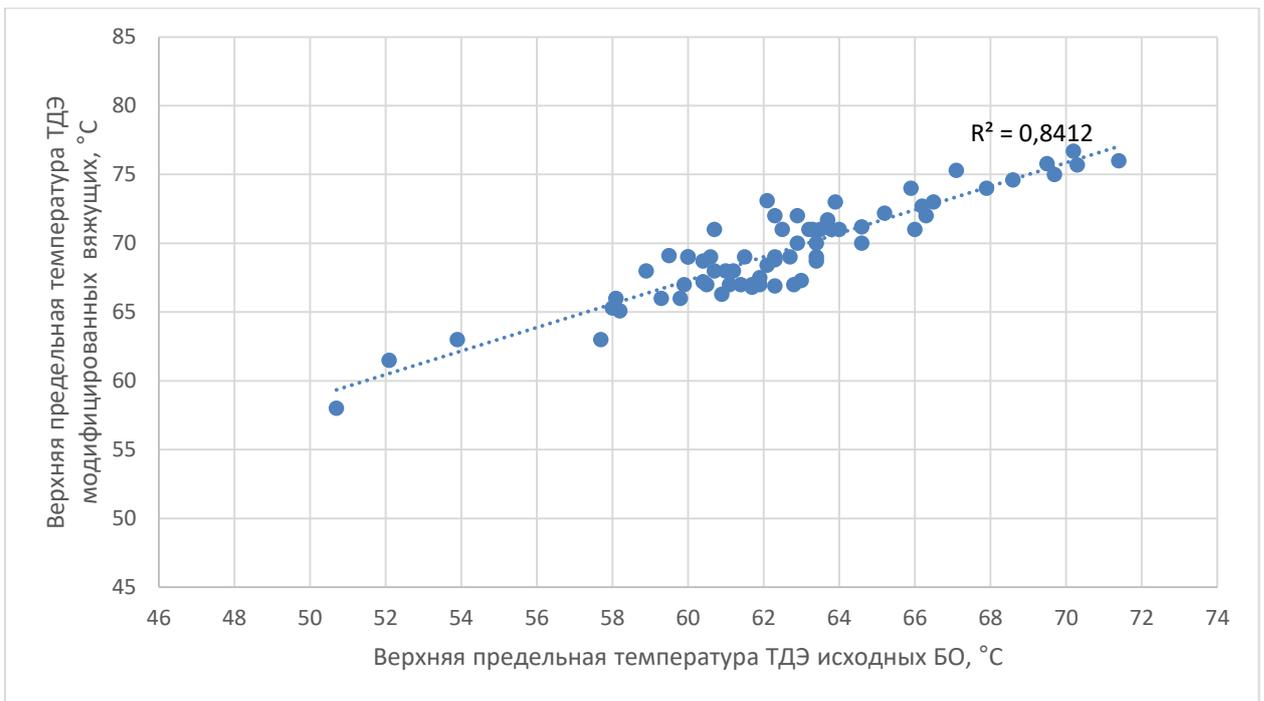


Рисунок 31- Зависимость верхней предельной температуры ТДЭ ПМБ от верхней предельной температуры ТДЭ БО

На Рисунке 31 видно, что зависимость верхней предельной температуры ТДЭ полимерно-модифицированного битума от верхней предельной температуры ТДЭ битумной основы носит линейный характер.



Рисунок 32 - Верхняя предельная температура ТДЭ вяжущего до и после модификации и ее изменение

Рассматривая значения изменения верхней предельной температуры ($\Delta T_{\text{в-ТДЭ}}$) вследствие модификации (Рисунок 33) можно увидеть, что разброс точек на диаграмме достаточно хаотичен, без каких-либо явных зависимостей. Изменение этого показателя составило 4,2-11,0 °С.

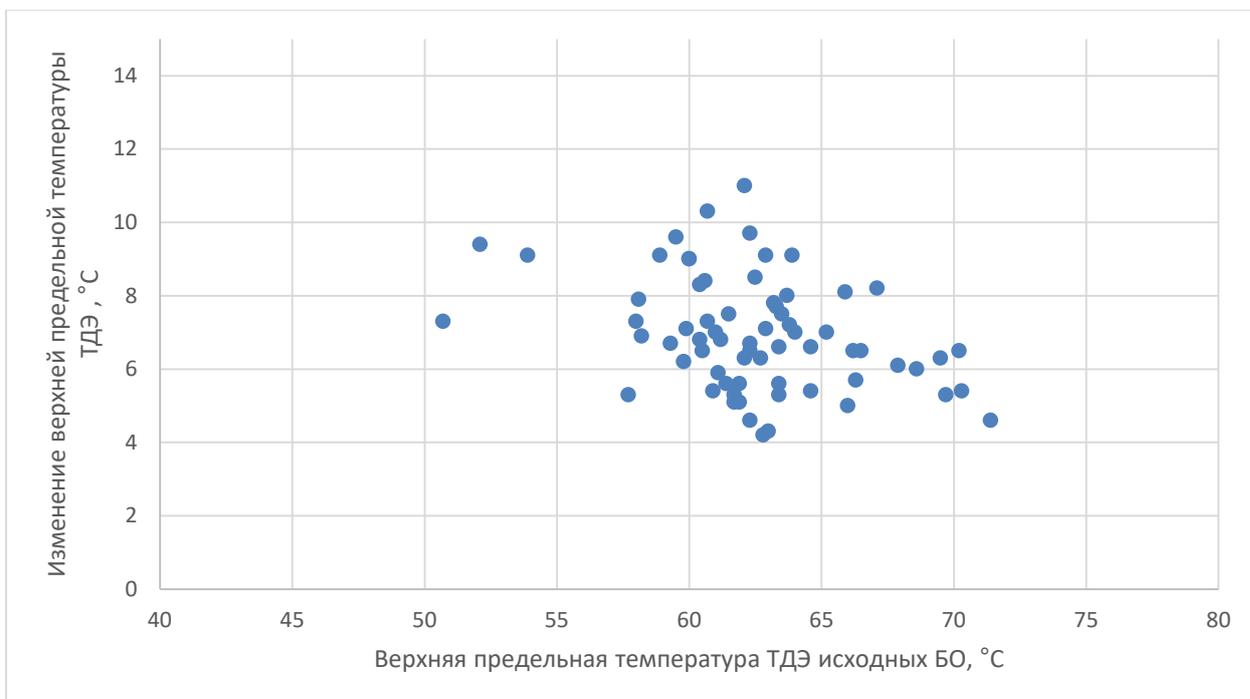


Рисунок 33 - Зависимость изменения верхней предельной температуры ТДЭ при модификации от ее значения в исходной битумной основе

Аналогичные графические зависимости были построены и для нижней предельной температуры ТДЭ (рисунки 34-36).

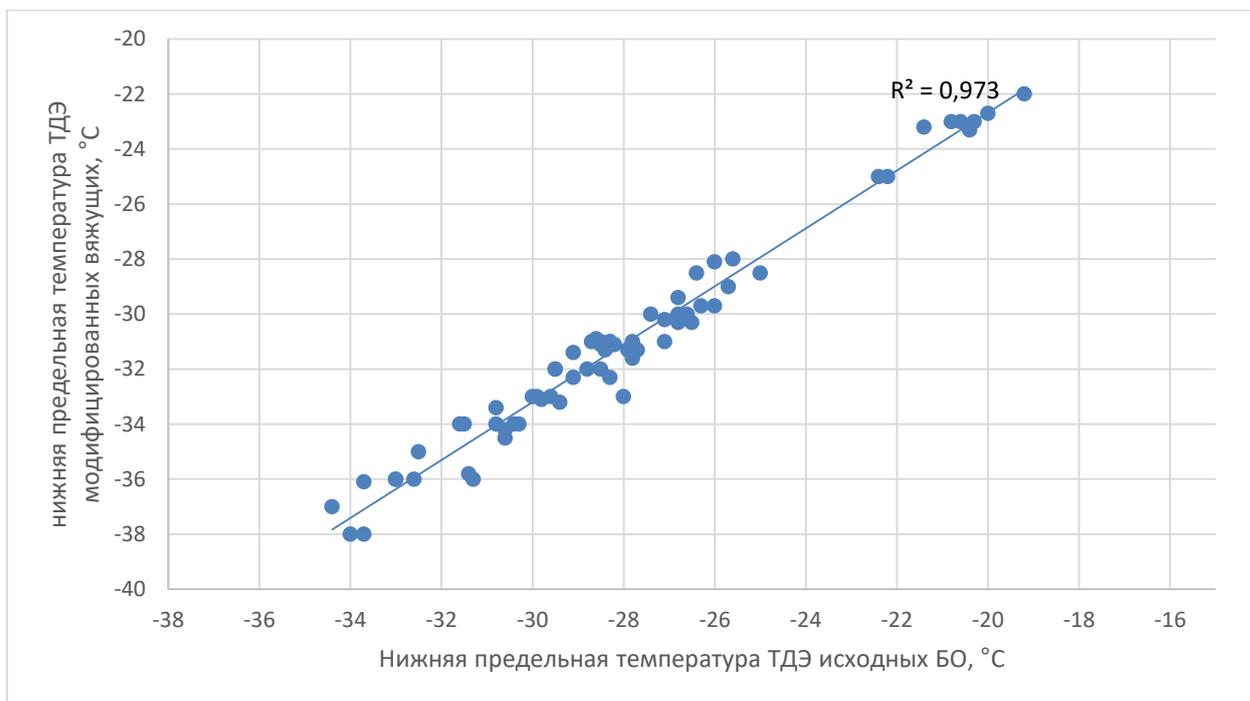


Рисунок 34 - Зависимость нижней предельной температуры ТДЭ ПМБ от нижней предельной температуры ТДЭ БО

Из Рисунка 34 следует, что зависимость нижней предельной температуры ТДЭ полимерно-модифицированного битума от нижней предельной температуры ТДЭ битумной основы также имеет ярко выраженный линейный вид (величина достоверности аппроксимации составила 0,97). При этом изменение этого показателя какой-либо зависимости от значения нижней границы ТДЭ исходной битумной основы не имеет (Рисунок 36). В целом, в результате модификации, включающей добавление пластификатора, нижняя предельная температура понизилась на 1,8-5,0 °C.

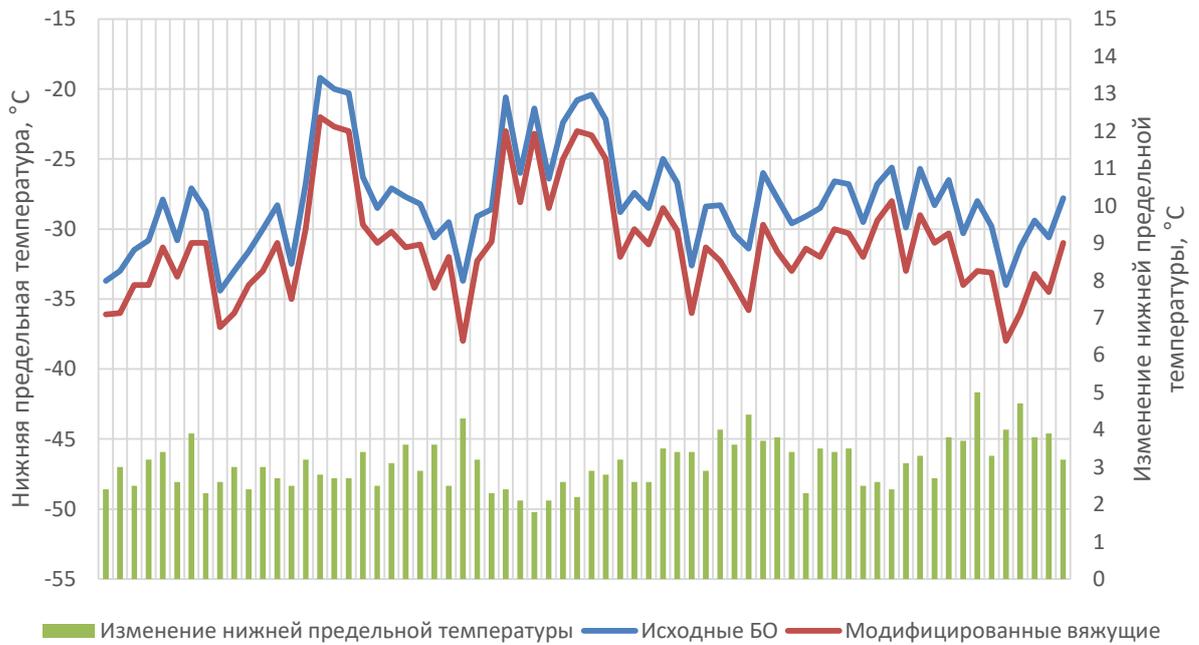


Рисунок 35 - Нижняя предельная температура ТДЭ вяжущего до и после модификации и ее изменение

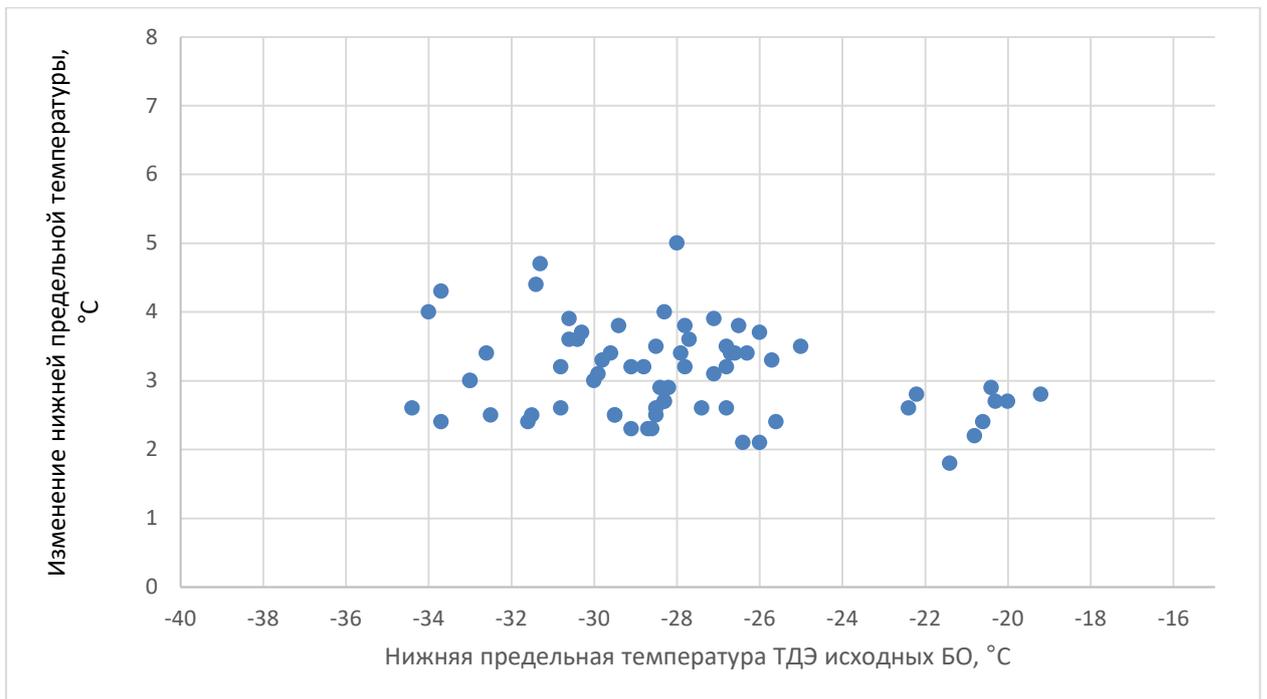


Рисунок 36 - Зависимость изменения нижней предельной температуры ТДЭ при модификации от ее значения в исходной битумной основе

4.3 Взаимосвязь показателей качества полимерно-модифицированных битумных вяжущих и группового химического состава исходных битумных основ

4.3.1 Показатели, характеризующие тепло- и морозостойкость

Для получения наилучших эксплуатационных свойств конечного модифицированного продукта важнейшим фактором является формирование хорошего полимерного каркаса. Ключевую роль в этом играют ароматические углеводороды, которые способствуют набуханию и эффективному распределению молекул полимера в массе вяжущего [29,32,33,136,147,148]. Вводимый пластификатор (масло И40-А) повышает содержание АУ в битумной основе, однако поскольку он содержит до 68-70% ПНУ и только 27-29% АУ [22,29,67], то в большей степени он увеличивает количество парафино-нафтеновых углеводородов. По этой причине групповой химический состав исходного битума – а именно: содержание ароматических соединений – играет значимую роль при формировании полимерного каркаса. Это подтверждают данные, представленные на Рисунках 38-39.

Из графиков Рисунка 37 видно, что в исходной битумной основе повышению верхней предельной температуры ТДЭ способствует увеличение содержания асфальтенов и, в меньшей степени, смол. Содержание АУ и ПНУ при этом снижается. Это объясняется тем, что в немодифицированном битуме высокотемпературная устойчивость обеспечивается исключительно каркасом из асфальтеновых комплексов [143].

При введении полимера ситуация меняется, и не менее важное значение приобретает формирование полимерного каркаса, для которого, как уже было сказано, требуется достаточное количество ароматических соединений. На Рисунке 38 видно, что содержание ароматических углеводородов практически не меняется при увеличении значения верхней

предельной температуры ТДЭ. Это объясняется тем, что при введении СБС-модификатора масла помимо разжижающего действия способствуют лучшему формированию полимерного каркаса. Таким образом, для СБС-модифицированного вяжущего высокое содержание ароматических соединений является благоприятствующим фактором для высокотемпературных свойств (в отличие от немодифицированного битума, где они оказывают исключительно пластифицирующее действие), и их содержание в исходной битумной основе должно быть не менее 40%.

Одной из задач данного исследования было установление критических значений содержания компонентов в битумной основе, обеспечивающих возможность достижения актуальных для модифицированных вяжущих температурных параметров эксплуатации: ТДЭ, верхней и нижней предельных температур.

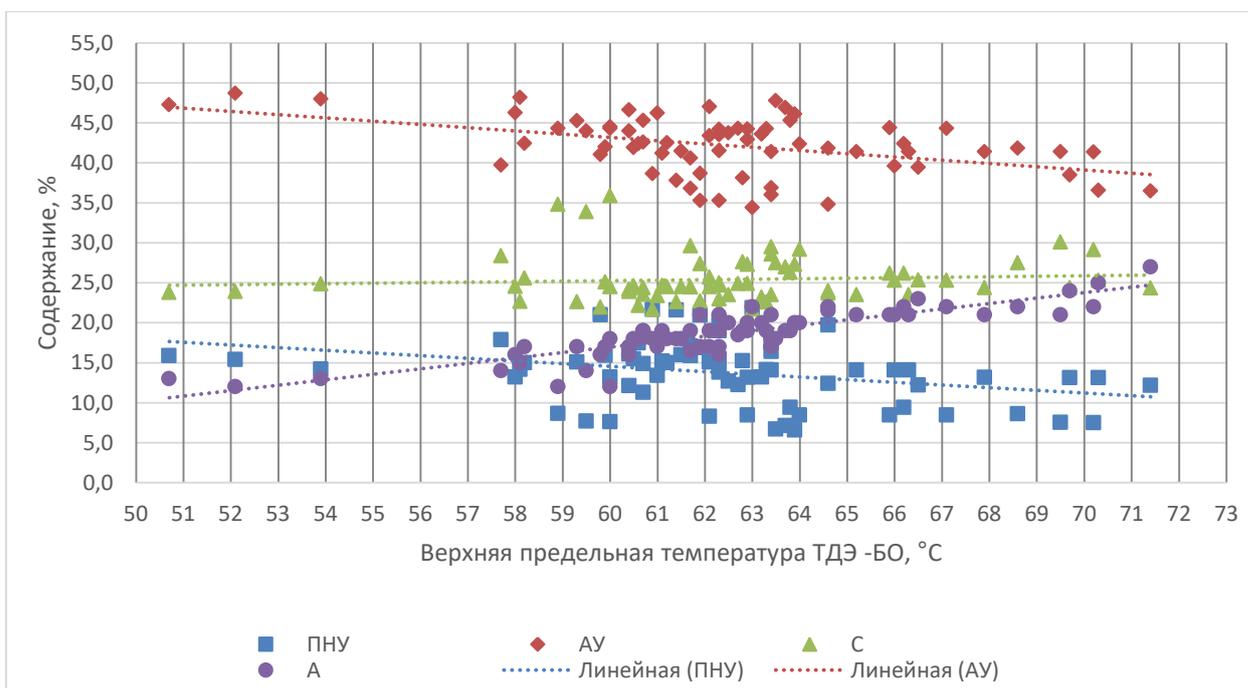


Рисунок 37 - Зависимость верхней предельной температуры ТДЭ битумной основы от ее группового химического состава

Анализ полученных данных показывает, что для достижения наиболее востребованной (для немодифицированных вяжущих) верхней предельной

температуры ТДЭ на уровне 64 °С содержание асфальтенов в битуме должно составлять не менее 20%.

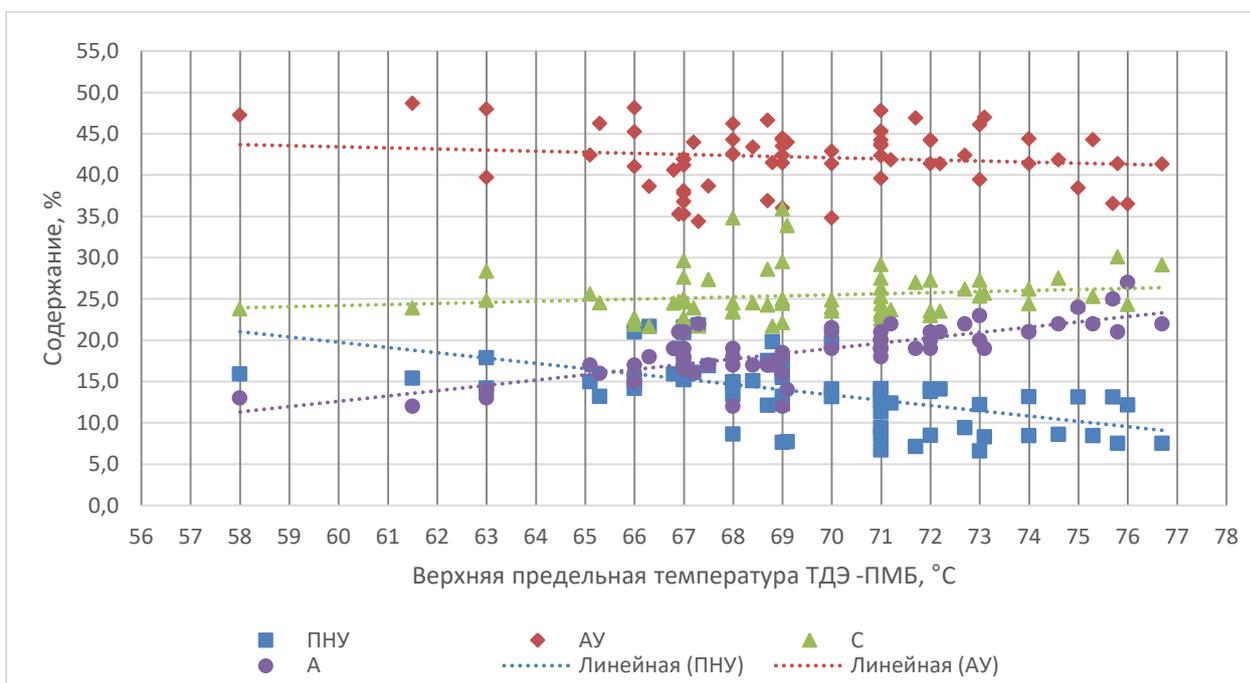


Рисунок 38 - Зависимость верхней предельной температуры ТДЭ полимерно-модифицированного битума от группового химического состава битумной основы

Для модифицированных вяжущих оптимальное содержание асфальтенов, позволяющее достичь верхнего значения ТДЭ не ниже 70 °С, составляет не менее 18%, при этом, как уже было сказано, важную роль играет также содержание ароматических углеводородов.

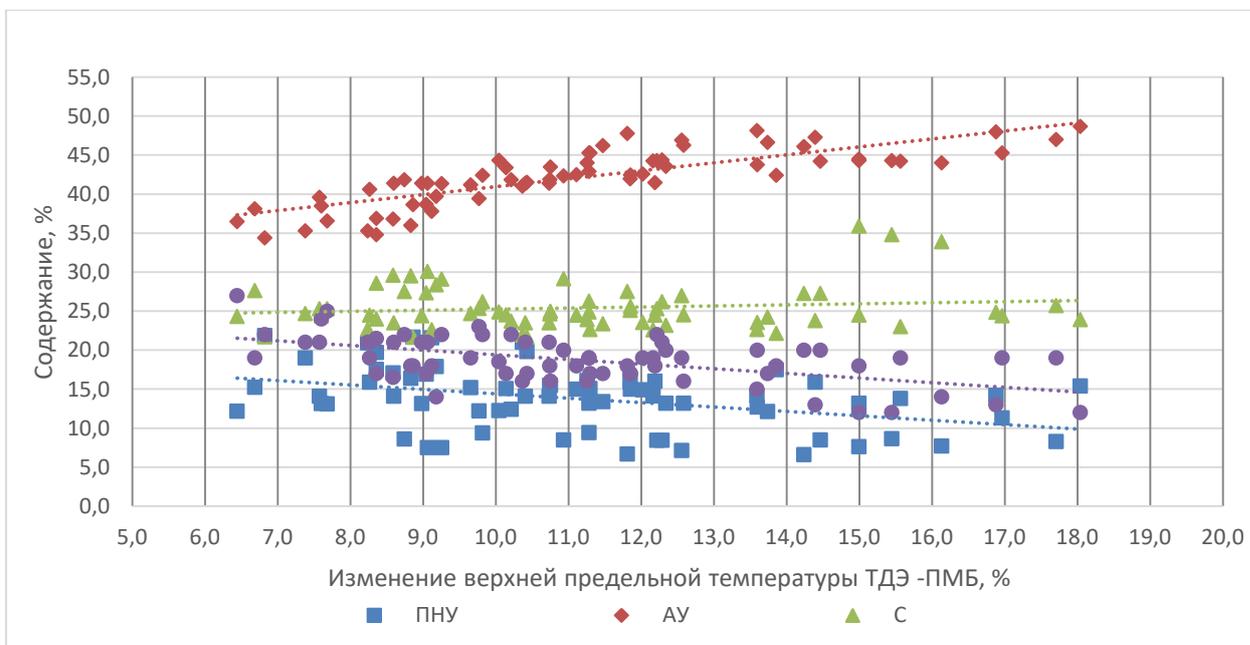


Рисунок 39 - Изменение верхней предельной температуры при модификации в зависимости от группового химического состава битумной основы

Анализ зависимости изменения верхней предельной температуры ТДЭ, достигаемого при модификации, в зависимости от группового химического состава битумной основы показал, что имеет место явная взаимосвязь этого показателя с содержанием ароматических углеводородов. Чем больше в составе битума ароматики, тем лучше происходит распределение полимера и легче формируется полимерный каркас, то есть возрастает эффективность процесса модификации.

На Рисунке 40 представлена динамика изменения нижней предельной температуры ТДЭ битумной основы в зависимости от ее группового химического состава.

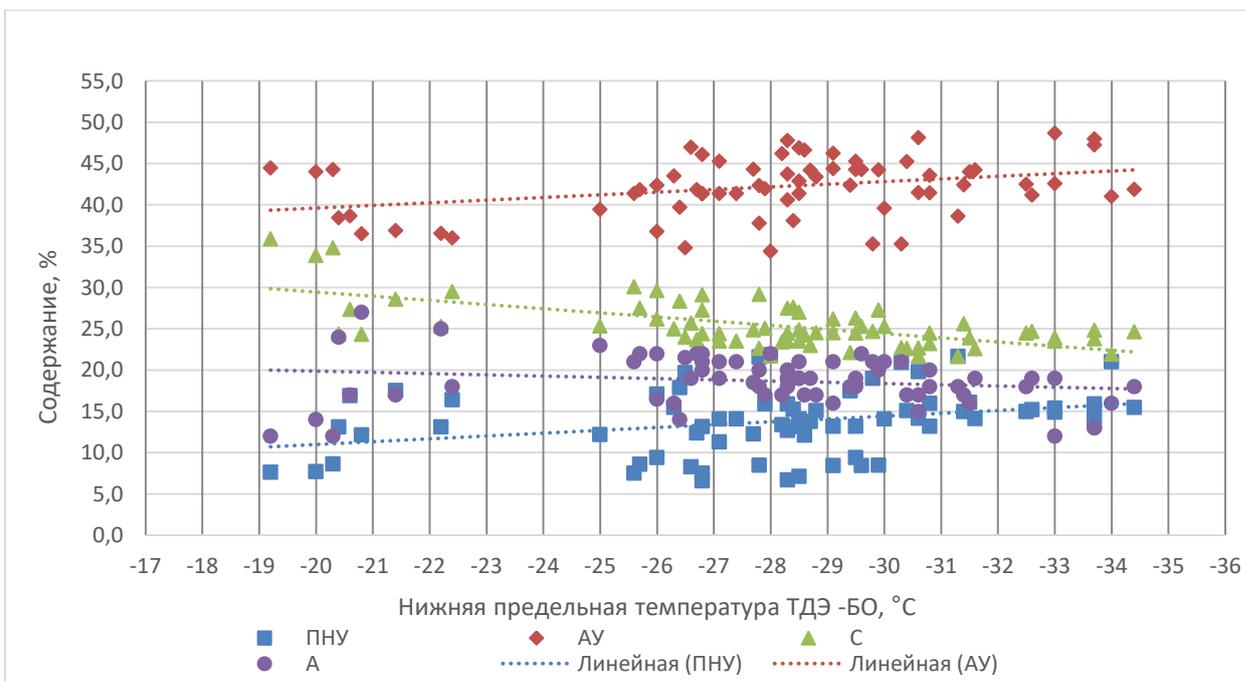


Рисунок 40 - Зависимость нижней предельной температуры ТДЭ битумной основы от ее группового химического состава

Анализ представленных данных показывает, что нижняя предельная температура снижается при увеличении содержания АУ и ПНУ и уменьшении содержания смол. Явной зависимости от содержания асфальтенов не наблюдается.

Поскольку полученный массив данных не позволяет установить четкую количественную зависимость $T_{н-ТДЭ}$ от содержания ПНУ и АУ по отдельности, была построена диаграмма, показывающая общее содержание масел (ПНУ+АУ) (Рисунок 41).

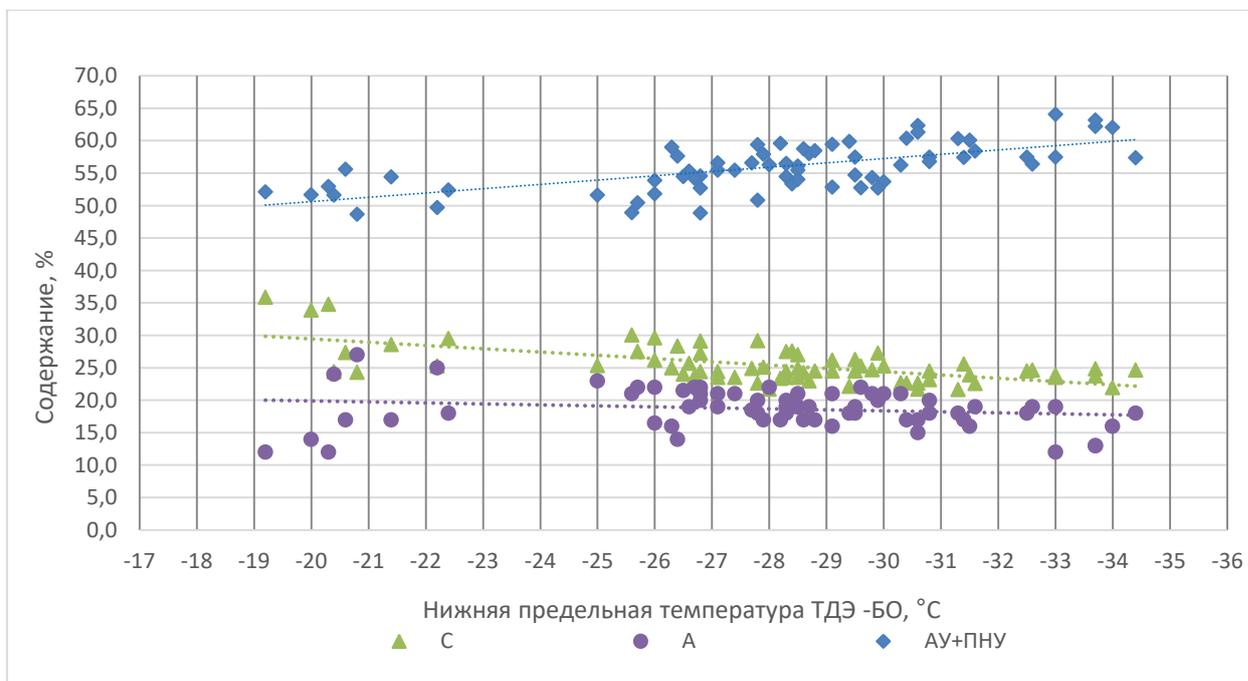


Рисунок 41 - Зависимость нижней предельной температуры ТДЭ битумной основы от ее группового химического состава (три группы соединений)

Из диаграммы видно, что в этом случае зависимость имеет более выраженный характер, и можно зафиксировать, что для достижения значения нижней предельной температуры на уровне $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже содержание масел в битумной основе должно составлять не менее 55%, и смол - не более 25%.

На Рисунке 42 показана диаграмма изменения нижней предельной температуры ТДЭ полимерно-модифицированного вяжущего в зависимости от группового химического состава битумной основы.

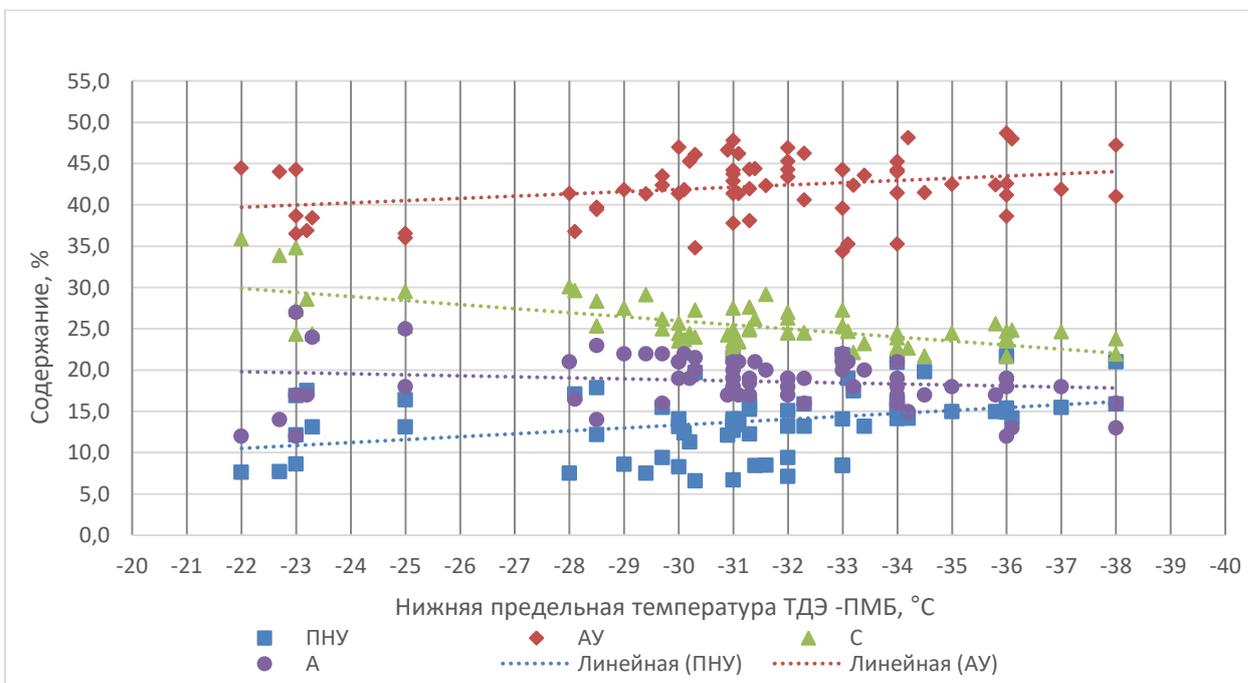


Рисунок 42 - Зависимость нижней предельной температуры ТДЭ полимерно-модифицированного битума от группового химического состава битумной ОСНОВЫ

В случае с модифицированными вяжущими графики имеют аналогичный вид, как и для немодифицированных битумных основ, но с учетом смещения температуры в область более низких значений. На Рисунке 43 представлена диаграмма, показывающая зависимость $T_{н-ТДЭ}$ ПМБ от общего содержания масел (ПНУ+АУ).

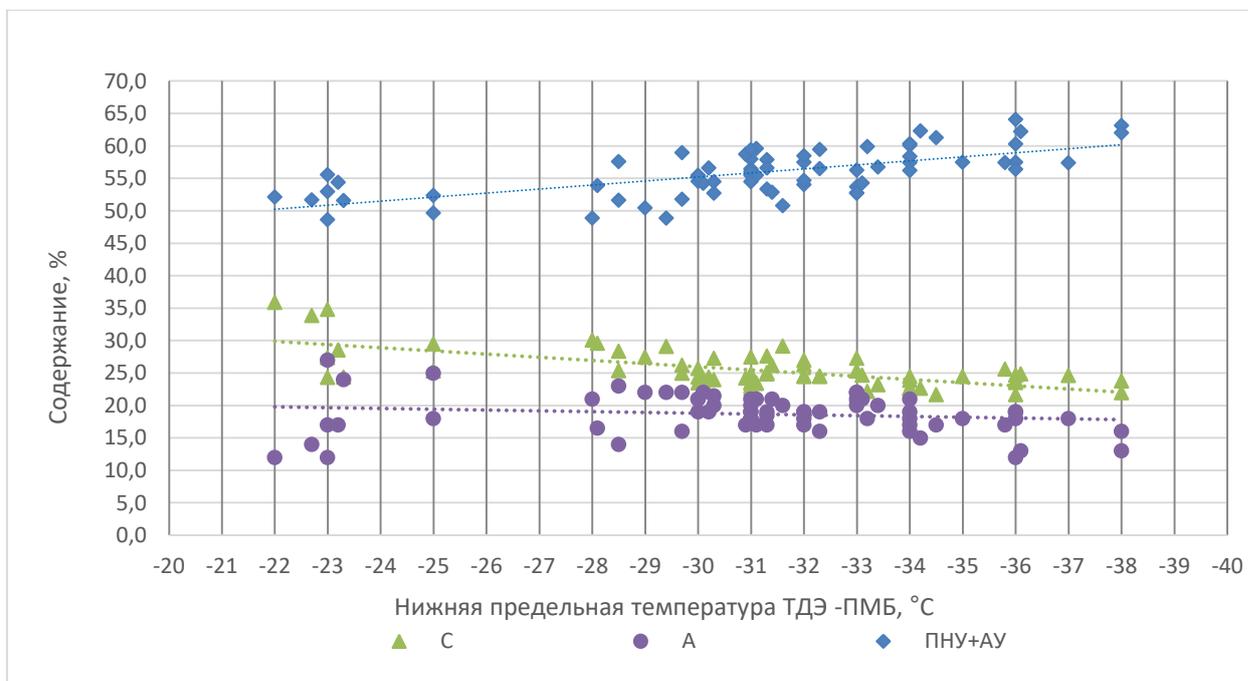


Рисунок 43 - Зависимость нижней предельной температуры ТДЭ ПМБ от группового химического состава битумной основы (три группы соединений)

Анализ представленных данных показывает, что при том же содержании масел и смол (55 и 25%, соответственно), как для битумных основ, модификация позволила снизить значение нижней предельной температуры до не менее -34 °С.

Дополнительно было рассмотрено влияние группового химического состава битумной основы на «классический» низкотемпературный показатель - температуру хрупкости (рисунки 44,45).

На Рисунке 44 ГХС представлен с разделением на четыре группы: ПНУ, АУ, смолы и асфальтены. В сравнении с показателем, определяемым по системе «Суперпэйв», отмечено одно заметное отличие: не наблюдается зависимости температуры хрупкости от содержания ароматических углеводородов, а только от парафино-нафтеновых соединений и смол. Это объясняется особенностями методик определения указанных показателей: температура хрупкости определяется для образца, не подвергнутого старению, в отличие от нижней предельной температуры ТДЭ, где перед испытанием вяжущее подвергают сначала быстрому (метод RTFOT), а затем

медленному (метод PAV) старению. Соответственно, с случае несостаренного вяжущего низкотемпературный показатель зависит главным образом от парафино-нафтеновых углеводородов (не обладающих высокой термостабильностью), а при определении свойств после старения возрастает влияние более термостабильных ароматических соединений.

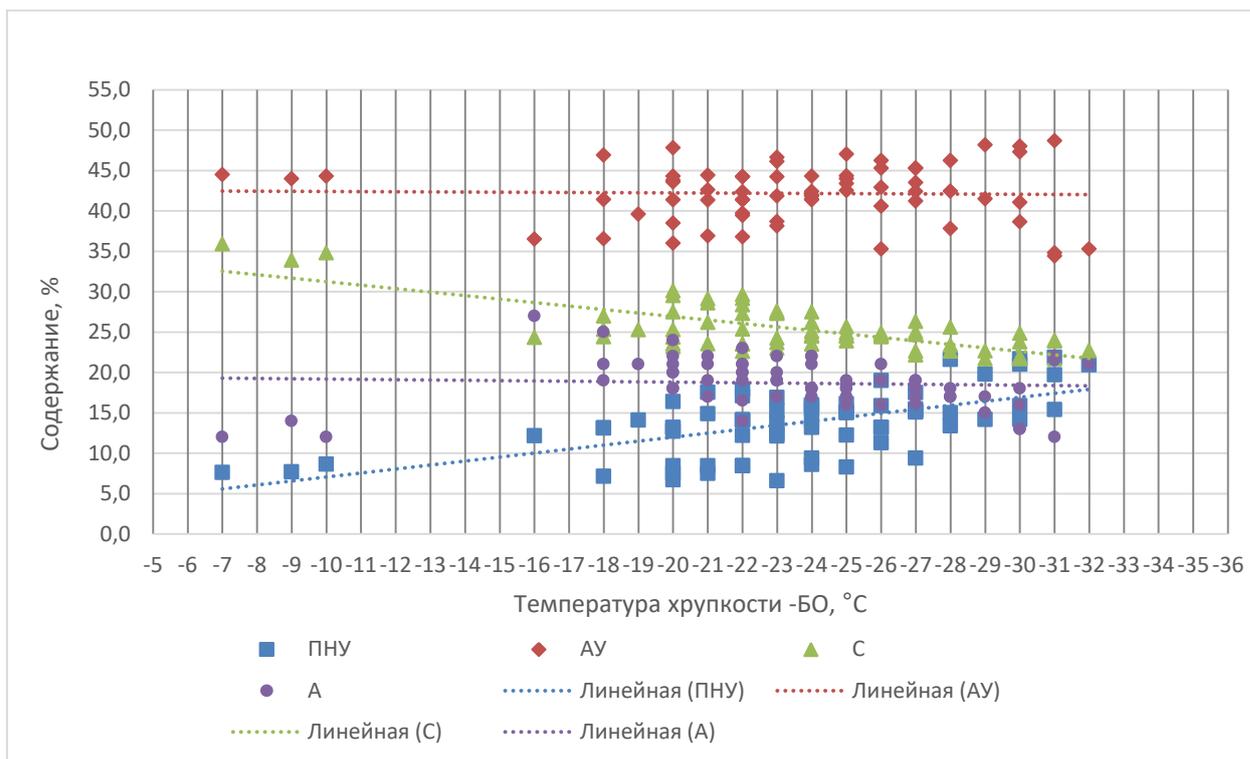


Рисунок 44 - Зависимость температуры хрупкости битумной основы от ее группового химического состава

На Рисунке 45 показана диаграмма, показывающая зависимость температуры хрупкости битумной основы от общего содержания масел (ПНУ+АУ).

Анализ представленных данных показывает, что значение температуры хрупкости ниже $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигается при содержании масел не менее 54% и смол - не более 25%. При этом следует отметить, что температура хрупкости у всех образцов (за исключением неокисленных утяжеленных гудронов) удовлетворяет требованиям основных государственных регламентирующих стандартов: ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014.

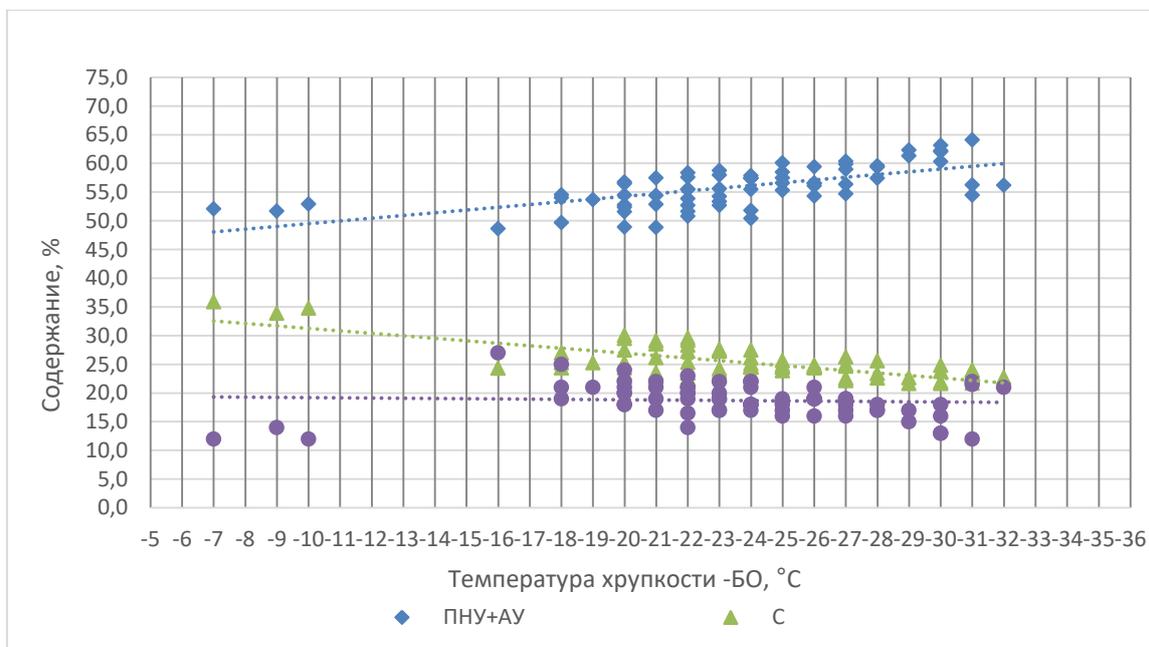


Рисунок 45 - Зависимость температуры хрупкости битумной основы от ее группового химического состава (три группы соединений)

4.3.2 Эластичность

Несмотря на то, что в ГОСТ Р58400.1-2019 не предусмотрено определение эластичности вяжущего, а вязкоупругие свойства оцениваются по сдвиговой устойчивости, этот показатель остается актуальным для ПБВ, сертифицируемых по ГОСТ Р 52056-2003. Известно [14,17,22,32], что немодифицированный битум обладает очень низкой эластичностью, и достижение требований, предусмотренных ГОСТ на ПБВ, возможно только за счет действия вводимого модификатора. Стирол-бутадиеновый блоксополимер (СБС) позволяет обеспечить эластичность вяжущего при 25 °С на уровне 80-95%, а результативность его действия зависит от эффективности формирования структурной сетки из макромолекул полимера.

Для определения зависимости эластичности модифицированного вяжущего от группового химического состава исходных битумных основ были проведены исследования на семи разных образцах. Результаты испытаний приведены в Таблице 7 и на Рисунке 46.

Таблица 7 - Групповой химический состав битумных основ и эластичность при 25 °С ПМБ, полученных на их основе

№ образца	Групповой химический состав, содержание, %				Эластичность при 25 °С, %
	ПНУ	АУ	С	А	
1	14,2	48,0	24,9	13,0	92
2	16,1	44,0	23,9	16,0	87
3	13,2	43,6	23,2	20,0	87
4	7,7	44,0	33,9	14,0	85
5	14,2	48,2	22,7	15,0	95
6	15,2	41,2	24,7	19,0	83
7	7,5	41,3	29,1	22,0	81

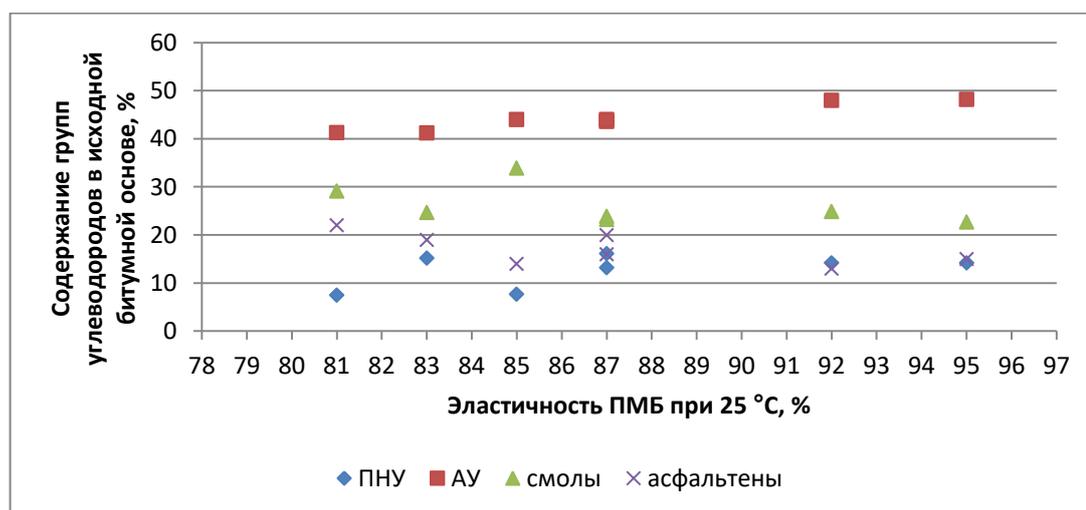


Рисунок 46 - Зависимость эластичности при 25 °С ПМБ от группового химического состава исходных битумных основ

Как видно из представленных данных, у всех рассмотренных образцов высокие значения эластичности – не менее 80%, что соответствует требованиям ГОСТ Р 52056-2003, и говорит об эффективном действии СБС-модификатора. В то же время следует отметить, что образцы, имеющие более высокое содержание ароматических углеводородов, обладают несколько лучшей эластичностью, что вероятно связано с более эффективным распределением полимера и формированием развитой структурной сетки.

Выводы к главе 4

Сравнение свойств битума до и после его модификации СБС-полимером показало, что в результате происходит значительное улучшение эксплуатационных характеристик продукта, оцениваемых как традиционными показателями (температура размягчения, пенетрация, температура хрупкости), так и новыми по ГОСТ Р 58400.1-2019, основанными на методологии «Суперпэйв» (верхняя и нижняя предельные температуры эксплуатации, определяемые по значениям сдвиговой и низкотемпературной устойчивости, соответственно). При этом установлено, что для высокотемпературных свойств (температура размягчения и верхней предельной температуры ТДЭ) имеет место выраженная линейная зависимость, позволяющая приблизительно прогнозировать значение одного показателя от другого. В отношении низкотемпературных характеристик (температура хрупкости и нижней предельной температуры ТДЭ) подобной четкой зависимости не выявлено.

Определение группового химического состава немодифицированных битумных основ и установление зависимостей свойств получаемых продуктов от содержания основных групп углеводородов (ПНУ, АУ, смол и асфальтенов) показало принципиальную возможность использования этих характеристик для задач прогнозирования качества модифицированных битумных вяжущих. Причем, поскольку ГХС является универсальной (прямой, а не косвенной) характеристикой, в этом случае нет необходимости разделения образцов по регионам производства, что способствует широкой применимости предлагаемого подхода. Ограничивающим фактором является необходимость использования единой методики определения группового химического состава, поскольку при использовании разных методов получаемые значения могут отличаться, что способствует снижению точности прогнозирования.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕХАНИЗМА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ ОТ КАЧЕСТВА ИСХОДНОЙ БИТУМНОЙ ОСНОВЫ

5.1 Система классификации битумных основ

На завершающем этапе исследовательской работы была поставлена задача разработать на основе полученных экспериментальных данных применимые для практического использования механизмы прогнозирования свойств конечного ПМБ на основании характеристик исходной битумной основы.

В качестве основного оцениваемого фактора был взят групповой химический состав, поскольку этот параметр в определенной степени можно считать универсальным, что позволяет применять его для битумных продуктов разного происхождения: полученных из разного сырья, по различным технологиям.

Основной недостаток данного подхода заключается в том, что при использовании разных методов определения ГХС получаемые результаты могут отличаться. Однако при использовании одного метода сходимость, как правило, достаточно высока, и для любой конкретной промышленной площадки этот недостаток не будет существенным, поскольку у них нет причин использовать одновременно несколько методик (что актуально только для научно-исследовательских целей). Таким образом, при постановке нового метода испытаний производственной лаборатории достаточно будет наработать некоторую собственную статистику и сопоставить ее с выявленными прогностическими закономерностями.

Безусловно, информация о содержании четырех групп углеводов (ПНУ, АУ, С, А) не является исчерпывающей для построения точных моделей прогнозирования, поскольку имеет значение не только общее их содержание и соотношения, но также и состав этих соединений -

молекулярные массы, содержание полярных компонентов, зависящее от количества гетероатомов, степени ассоциации, степени ароматичности, наличия микропримесей. Построение адекватных и математически надежных моделей, способных учитывать все влияющие факторы, не является практически решаемой задачей в силу нескольких объективных причин – битумные продукты являются сложными соединениями углеводородов с высокой молекулярной массой, имеющих различную природу и проявляющих химическую активность (т.е. склонность к изменению) под влиянием внутренних (строение молекулярной цепочки, содержание гетероатомов и т.п.) и внешних факторов (температура, давление, доступ воздуха) [29,32,145].

В связи с вышесказанным в качестве практически значимой задачи в рамках настоящего исследования было поставлено формирование механизма прогнозирования, позволяющего определить варианты наиболее эффективного использования конкретного битумного продукта (в качестве объекта для модификации) в зависимости от его группового химического состава.

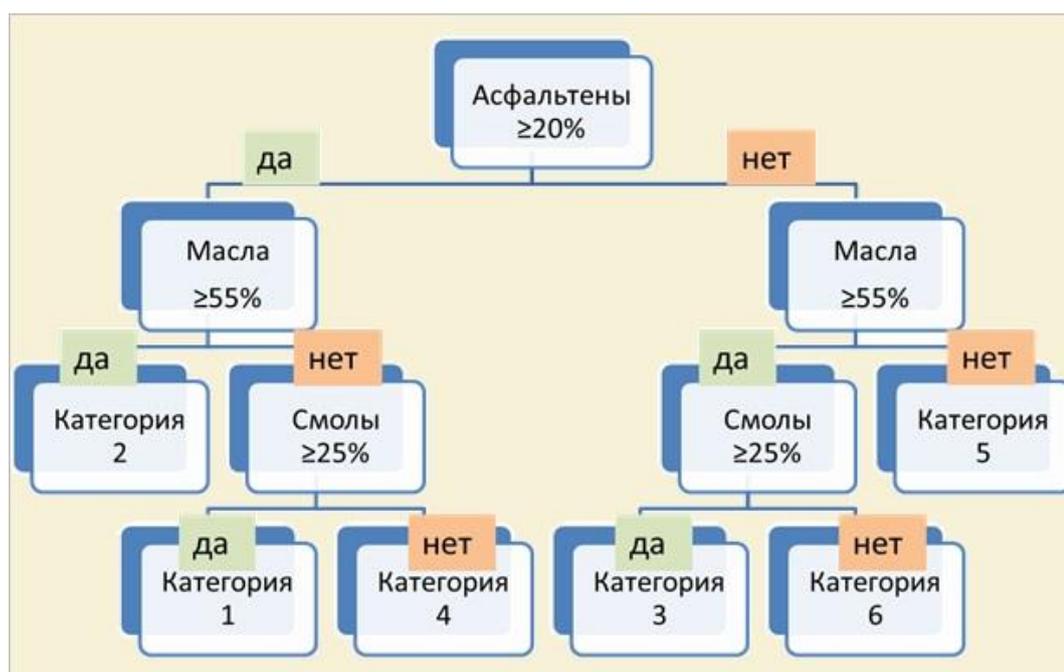
В зависимости от содержания тех или иных групп углеводородов битумные основы предлагается разделить на несколько категорий, каждая из которых предназначена (рекомендована, наиболее оптимальна) для получения конкретных эксплуатационных характеристик вяжущего после модификации стирол-бутадиеновым блоксополимером.

На основе результатов аналитической обработки представленных выше графических зависимостей построена матрица ГХС битумной основы (Таблица 8), где знак «+» обозначает содержание группы углеводородов выше определенного критического значения, а знак «-» - ниже. Критические значения для каждой группы соединений установлены на основании проведенных исследований физико-химических показателей вяжущих до и после модификации и составляют: для асфальтенов – 20%, для смол – 25%, для масел – 55%.

Таблица 8 - Матрица вариантов ГХС битумной основы

Категория БО	Масла	Смолы	Асфальтены
Категория 1	-	+	+
Категория 2	+	-	+
Категория 3	+	+	-
Категория 4	-	-	+
Категория 5	-	+	-
Категория 6	+	-	-

На Рисунке 47 представлена блок-схема, построенная на основе известного и эффективного инструмента предсказательной аналитики «Дерево решений», иллюстрирующая алгоритм распределения битумных основ по шести категориям в зависимости от их группового химического состава.



Объект - битумная основа; атрибут - содержание группы соединений; целевая переменная - категория вяжущего по оптимальному назначению; узел - критическое значение содержания группы соединений; корневой узел – содержание асфальтенов; лист - отнесение к категории; решающее правило - сравнение с критическим значением узла (больше/меньше)

Рисунок 47 - Алгоритм распределения битумных основ по категориям

В представленной матрице к категории 1 отнесены битумные основы с высоким содержанием смол и асфальтенов при недостатке масел (как парафино-нафтеновой группы, так и ароматической). Битумные основы с таким ГХС предпочтительнее использовать для получения ПМБ с повышенными требованиями к высокотемпературной устойчивости, т.е. наиболее актуальных в южных регионах. Также для ПМБ аналогичного назначения благоприятен состав, соответствующий категориям 2 и 4. При этом повышенное содержание ароматических углеводородов, характерное для категории 2, является его преимуществом, так как это способствует лучшему распределению и формированию структурной сетки СБС-полимера при меньшем количестве дополнительно вводимого пластификатора, что позволяет оптимизировать (уменьшить) себестоимость конечного продукта. Категория 4 характеризует состав наиболее жестких битумов с содержанием асфальтенов более 25%. Такие продукты без модификации обладают высокими значениями верхней предельной температуры ТДЭ (выше 70 °С), но при этом не особо хорошей морозостойкостью ($T_{н-ТДЭ}$ не ниже -20 °С). Использование битумных основ такого состава для модификации требует большего введения пластификатора по сравнению с другими битумными основами.

Групповой химический состав битумной основы, соответствующий категории 3, характеризуется высоким содержанием масел (ароматических и парафино-нафтеновых соединений) и смол при недостатке асфальтенов. Такая структура не обеспечивает высокий уровень критических показателей без модификации. Низкое содержание асфальтенов обуславливает значение верхнего температурного предела на уровне не более 58-60 °С. Нижний температурный предел зависит от соотношения масел и смол, поскольку они имеют разнонаправленное влияние. При соотношении «смолы/масла» выше 0,6 минимальное значение нижней предельной температуры (нижней границы марки PG) составляет до -16, -22 °С. При увеличении доли масел (соотношение «смолы/масла» на уровне 0,5-0,6) нижний температурный

предел может достигнуть $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Еще большее увеличение содержания масел позволяет понизить нижнюю границу PG до $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако в этом случае содержание смол будет ниже рассматриваемого критического значения и такая битумная основа по групповому химическому составу не будет относиться к категории 3.

Модификация битумной основы, соответствующей категории 3, дает хорошую эффективность за счет действия модификатора и пластификатора. При этом для высоких значений верхнего предела ТДЭ ($T_{в-ТДЭ}$ больше $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) в виду недостатка асфальтенов для формирования эффективной каркасной структуры потребуется большее содержание СБС-полимера. Высокое содержание масел в совокупности с действием пластификатора способствует достижению низких значений $T_{н-ТДЭ}$: до $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Категория 5, включающая битумные основы с высоким содержанием смол при недостатке масел и асфальтенов, является наименее благоприятным вариантом как с точки зрения эксплуатационных характеристик немодифицированного вяжущего, так и для модификации. Такой групповой химический состав характерен для неокисленных битумов (высоковязких, утяжеленных гудронов), имеющих неудовлетворительные низкотемпературные показатели (температуру хрупкости, нижнюю предельную температуру ТДЭ) и сравнительно узкий интервал работоспособности: интервал пластичности ($58-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ - для немодифицированных вяжущих, $73-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ - для ПМБ) и температурный диапазон эксплуатации ($79-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ - для немодифицированных вяжущих, $91-92\text{ }^{\circ}\text{C}$ - для ПМБ). Для эффективной модификации битумной основы, характеризующейся недостатком масел и асфальтенов, требуется более высокое, по сравнению со стандартным, содержание как модификатора, так и пластификатора для обеспечения морозостойкости, а также оптимального распределения СБС, что удорожает себестоимость конечного продукта и делает его менее рентабельным.

Категория 6, со значительным преобладанием масел в групповом составе и, соответственно, недостатком смол и асфальтенов, наиболее целесообразно использовать для получения ПМБ с хорошей морозостойкостью. Высокое содержание парафино-нафтеновых углеводородов в сочетании с легкой ароматикой обеспечивает низкие значения температуры хрупкости битумной основы (до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) и нижней предельной температуры ТДЭ (БО – до $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, ПМБ - до $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$). При этом результаты исследований показали прямую зависимость эффективности модификации (изменения верхней предельной температуры ТДЭ) от содержания ароматических углеводородов. При повышении доли АУ в групповом составе битумной основы от 40 до 50% значение изменения $T_{в-ТДЭ}$ ($\Delta T_{в}$) после модификации увеличилось в среднем с 10 до 18%. Однако для получения высоких значений $T_{в-ТДЭ}$ ПМБ (выше $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) потребуется большее количество модификатора по сравнению с битумными основами, где содержание асфальтенов составляет не менее 20%. Поскольку это приводит к удорожанию рецептуры, битумные основы с групповым химическим составом, соответствующим категории 6, экономически более оправданно использовать для получения низкотемпературных марок РГ.

На основании результатов аналитической обработки проведенных исследований разработаны рекомендации по оптимальному применению битумных основ в зависимости от категории их группового химического состава (см. Таблицу 9).

Таблица 9 - Рекомендации по применению битумных основ в зависимости от категории их ГХС

Битумная основа	Рекомендуемая марка PG (ПМБ)	Потенциал при увеличении содержания:		Назначение
		пластификатора	модификатора	
Категория 1	PG 70-28	PG 70-34	PG 76-28	Получение ПМБ с повышенной высокотемпературной устойчивостью (высокими значениями верхней предельной температуры ТДЭ)
	PG 76-22	PG 76-28	PG 82-16	
Категория 2	PG 70-34	PG 70-40	PG 76-34	Получение ПМБ с широким температурным диапазоном эксплуатации и высокими требованиями верхнему и нижнему значению марки. Также БО характеризуется сравнительно широким ТДЭ и без модификации (на уровне PG 64-28, PG 58-34) и является востребованным продуктом на рынке немодифицированных битумов.
	PG 76-28	PG 76-34	PG 82-28	
Категория 3	PG 64-34	PG 58-40	PG 64-34	Получение ПМБ с повышенной морозостойкостью (низкими значениями нижней предельной температуры ТДЭ)
		PG 64-40	PG 70-34	
Категория 4	PG 76-16	PG 76-22	-	Получение ПМБ с повышенной высокотемпературной устойчивостью (высокими значениями верхней предельной температуры ТДЭ)
	PG 82-10	PG 82-16	-	
Категория 5	PG 64-28	PG 64-34	PG 70-28	Наименее благоприятный состав для получения качественных битумных вяжущих. Требуется повышенный расход модификатора и пластификатора. Может использоваться в немодифицированном виде в качестве вяжущего для участков дорог с низкой транспортной нагрузкой
	PG 70-22	PG 70-28	PG 76-22	
Категория 6	PG 52-40	PG 52-46	-	Получение ПМБ с повышенной морозостойкостью (низкими и экстремально низкими значениями нижней предельной температуры ТДЭ)
	PG 58-40	-	PG 64-40	

При условии производства битумных основ для ПМБ как отдельного вида продукции подход к оценке качества должен быть изменен. Перечень определяемых показателей будет отличаться от требований действующих ГОСТ. Основной определяемой характеристикой, позволяющей отнести битумную основу к той или иной категории по предпочтительному назначению, будет являться групповой химический состав. В качестве дополнительных показателей рекомендуется включить реологические характеристики, предусмотренные ГОСТ Р58400.1-2019: сдвиговую и низкотемпературную устойчивость, выражаемые в фактических значениях температур, при которых выполняются требования, установленные стандартом.

5.2 Влияние пластификатора на свойства ПМБ, полученных из битумных основ с разным групповым химическим составом

Один из аспектов практической значимости предлагаемой системы состоит в возможности уменьшения содержания пластификатора в составе полимерно-битумной композиции и, соответственно, снижении себестоимости конечного полимерно-битумного продукта.

Для определения потенциала по оптимизации содержания масла был проведен эксперимент с использованием битумных основ с разным соотношением групп углеводородных соединений. При этом были выбраны образцы с одинаковым содержанием асфальтенов и, как следствие, близкие по показателям сдвиговой устойчивости, определяющей верхнюю предельную температуру ТДЭ. В Таблице 10 приведены основные характеристики и групповой химический состав взятых для дополнительного исследования образцов.

Таблица 10 - Групповой химический состав и предельные температуры ТДЭ немодифицированных битумных основ

Образец	Содержание, %				Т _в , °С	Т _н , °С	ТДЭ, °С
	ПНУ	АУ	С	А			
Образец 1	15,9	40,6	24,5	19,0	61,7	-28,3	88,8
Образец 2	13,2	42,9	24,9	19,0	62,9	-28,5	91,4
Образец 3	7,3	47,0	27,7	18,0	62,1	-26,6	88,7

Результаты испытаний модифицированных битумных вяжущих, полученных на этих основах, представлены в Таблице 11. Для удобства, в ней также приведены данные немодифицированных образцов.

Таблица 11 - Состав и показатели СБС-модифицированных вяжущих (ПМБ)

Образец, №	Содержание		Т _в , °С	Т _н , °С	ТДЭ, °С
	пластификатора, % мас.	СБС, % мас.			
1	0	0	61,7	-28,3	88,8
1.1.	4	3,5	65	-30,8	95,8
1.2.	6	3,5	66,8	-32,3	99,1
1.3.	8	3,5	69,8	-34,1	103,9
2.	0	0	62,9	-28,5	91,4
2.1.	4	3,5	69	-30	99
2.2.	6	3,5	70	-31	101
2.3.	8	3,5	72	-33	105
3	0	0	62,1	-26,6	88,7
3.1.	4	3,5	71,2	-28,1	99,3
3.2.	6	3,5	73,1	-30	103,1
3.3.	8	3,5	72,7	-31,3	104

Как видно из Таблицы 11, в зависимости от поставленной задачи (требуемых показателей качества продукта) для разных битумных основ оптимальное содержание масла-пластификатора – разное.

Так, для достижения после модификации максимального значения верхней критической температуры ТДЭ предпочтительнее взять образец 3 с максимальным содержанием ароматических углеводородов. Исходя из полученных результатов, мы видим, что в этом случае при добавлении даже 4% мас. пластификатора достаточно эффективно формируется полимерный каркас и верхняя критическая температура демонстрирует наибольший рост по сравнению с образцами 1 и 2 (см. Рисунок 48).

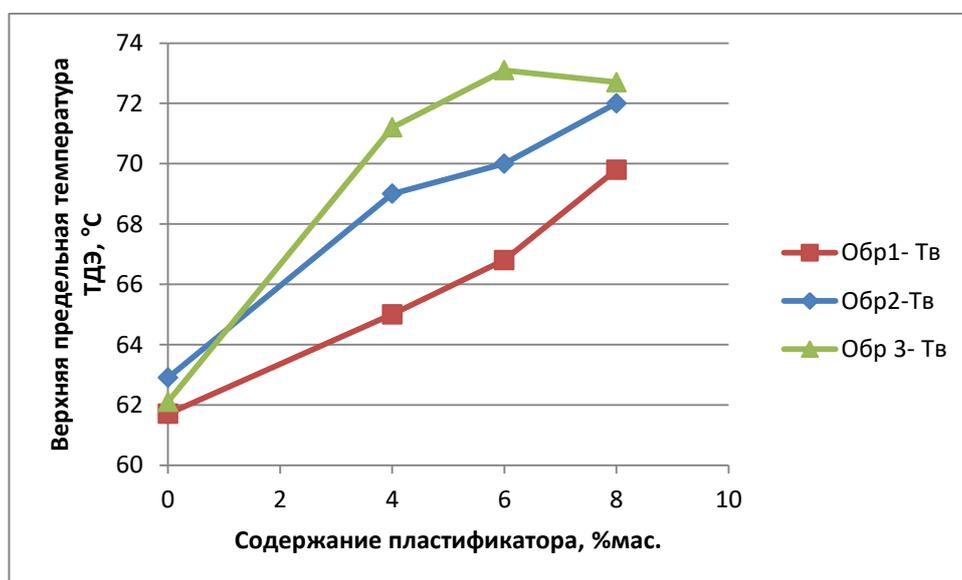


Рисунок 48 - Изменение верхней предельной температуры ТДЭ ПМБ в зависимости от содержания пластификатора

При этом по полученным результатам заметно влияние пластификатора. Уменьшение его на 2% относительно среднего значения (за среднее значение здесь принято 6%, поскольку именно такой процент применялся в основной экспериментальной части исследования) ухудшает критические показатели температурного диапазона эксплуатации, причем как верхнего, так и нижнего значений (см. Рисунок 49).

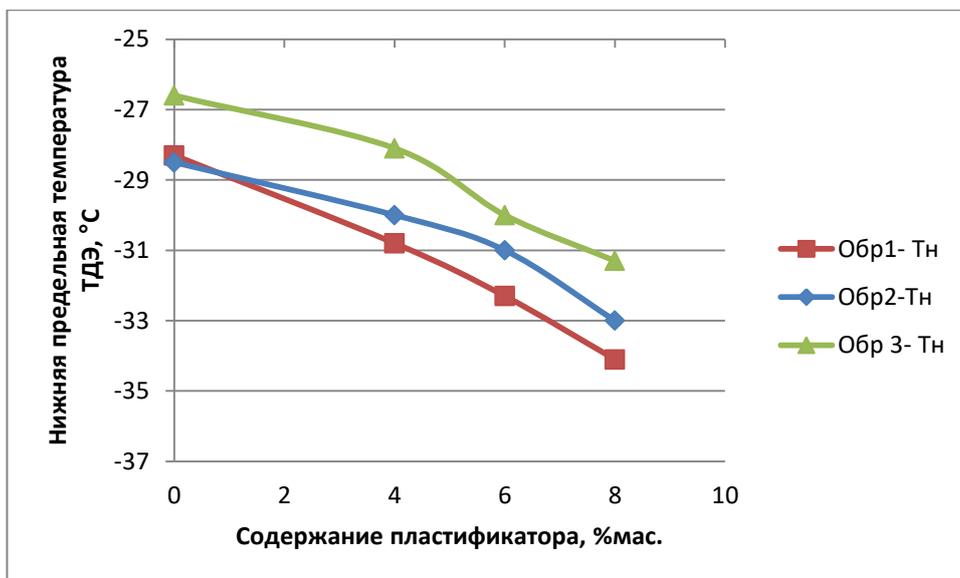


Рисунок 49 - Изменение нижней предельной температуры ТДЭ ПМБ в зависимости от содержания пластификатора

Увеличение его содержания (в нашем примере до 8% мас.) улучшает эти показатели и способствует расширению ТДЭ (см. Рисунок 50).

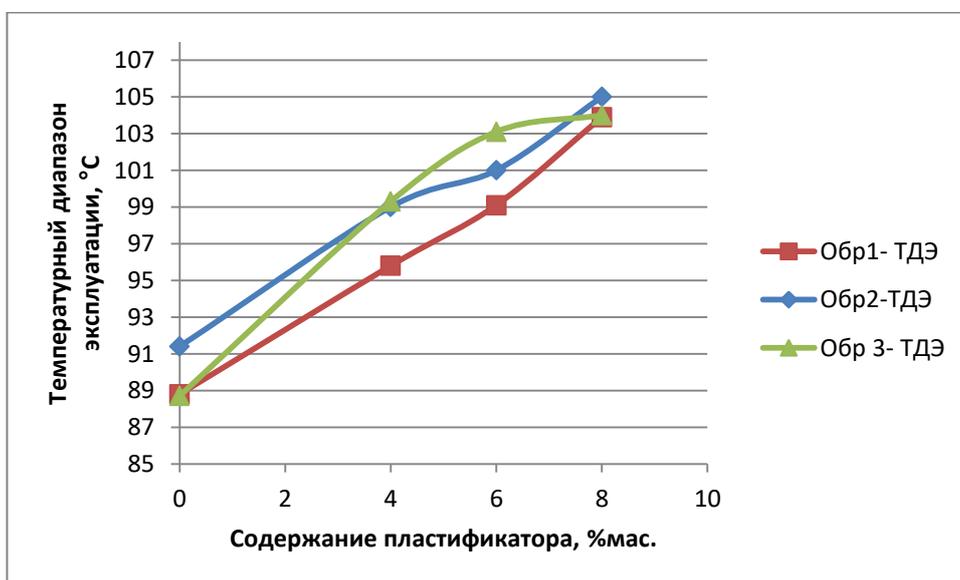


Рисунок 50 - Изменение температурного диапазона эксплуатации ПМБ в зависимости от содержания пластификатора

Изменение верхней критической температуры связано, по всей видимости, со степенью распределения СБС-полимера, зависящей от

содержания ароматических соединений, и, соответственно, прочности сформированного каркаса. Изменение нижней критической температуры объясняется пластифицирующим действием масла за счет высокого содержания маловязких парафино-нафтеновых и моноциклических ароматических углеводородов.

Таким образом, учитывая влияние пластификатора, важно подходить к выбору рецептуры ПМБ, отталкиваясь от требуемых эксплуатационных показателей. Для южных регионов, например, наиболее актуальны высокотемпературные показатели (устойчивость) [15,76]. Исходя из полученных экспериментальных данных, наиболее подходящей битумной основой для таких ПМБ будет являться образец 3, где при содержании 4% мас. пластификатора верхняя предельная температура выше, чем у образцов 1 и 2. Образец 2 достигает близкого значения при содержании масла не менее 6% мас., а образец 1 – 8% мас. Такие различия обуславливают значительную разницу в себестоимости рецептуры конечного продукта.

Посчитаем себестоимость рецептуры ПМБ с различным содержанием пластификатора по формуле:

$$C_{\text{ПМБ}} = \frac{K_{\text{Б}} * C_{\text{Б}} + K_{\text{М}} * C_{\text{М}} + K_{\text{П}} * C_{\text{П}}}{100} \quad (3)$$

где

$K_{\text{Б}}$ – содержание битума в составе ПМБ, % мас.;

$C_{\text{Б}}$ – среднерыночная стоимость битума, руб/т;

$K_{\text{М}}$ – содержание модификатора в составе ПМБ, % мас.;

$C_{\text{М}}$ – среднерыночная стоимость модификатора, руб/т;

$K_{\text{П}}$ – содержание пластификатора в составе ПМБ, % мас.;

$C_{\text{П}}$ – среднерыночная стоимость пластификатора, руб/т.

Стоимость компонентов (среднерыночная, на начало 2021 г):

- битум БНД 70/100 – 11500 руб/т;

- СБС-полимер (СБС Л 30-01А производства «Воронежсинтезкаучук»)
– 160000 руб/т;

- масло И40-А – 90000 руб/т.

Себестоимость ПМБ с содержанием 4% мас. пластификатора составит:

$$C^4_{\text{ПМБ}}=(92,5*11500+3,5*160000+4*90000)/100=19838 \text{ руб/т.}$$

Себестоимость ПМБ с содержанием 6% мас. пластификатора составит:

$$C^6_{\text{ПМБ}}=(90,5*11500+3,5*160000+6*90000)/100=21408 \text{ руб/т.}$$

Себестоимость ПМБ с содержанием 8% мас. пластификатора составит:

$$C^8_{\text{ПМБ}}=(88,5*11500+3,5*160000+8*90000)/100=22978 \text{ руб/т.}$$

Как можно увидеть из представленного примера, увеличение содержания пластификатора на 2% мас. дает повышение себестоимости 1 тонны продукции на 1570 руб. Безусловно, для реального производства значения могут отличаться, поскольку имеет влияние множество факторов (фактический ГХС битума, стоимость компонентов, логистические расходы и т.п.), но общая тенденция должна сохраниться.

В ситуации, когда приоритетным критерием выбора вяжущего является низкотемпературная устойчивость, более предпочтительной битумной основой в нашем примере будет являться образец 1. У данного образца по сравнению с образцами 2 и 3 наибольшее содержание масел (ПНУ+АУ=56,5%), положительно влияющих на устойчивость к растрескиванию при отрицательных температурах, при наименьшем содержании смол (24,5%), характеризующихся склонностью к хрупкости (стеклованию) при охлаждении. Это подтверждают полученные результаты эксперимента: образец 1 уже при 4% мас. пластификатора имеет такую же нижнюю предельную температуру, как образец 2 при содержании 6% мас., а образец 3 – 8% мас. Повышение содержания масла И40-А способствует еще большему снижению данного показателя.

Важно отметить, что наиболее сбалансированным по двум рассмотренным показателям (температурным пределам) в данном примере является образец 2, что соотносится с его групповым химическим составом.

Такая битумная основа является более универсальной и подходит для приготовления ПМБ различного назначения в зависимости от решаемых задач. По значению температурного диапазона эксплуатации (ТДЭ) преимущество при нулевом и минимальном содержании пластификатора имеет образец 3. При этом важно отметить, что с увеличением количества пластификатора до 8% разница между образцами по этому показателю практически нивелируется.

Выводы к главе 5

На основе закономерностей, выявленных по результатам аналитической обработки экспериментальных данных, разработан алгоритм разделения исходных битумных основ на шесть категорий с классификацией их по предпочтительному использованию в зависимости от прогнозируемых эксплуатационных характеристик конечных модифицированных продуктов (ПМБ).

Практическая значимость полученных результатов обусловлена привязкой к показателям, регламентируемым действующим ГОСТ Р 58400.1-2019, что способствует лучшей адаптируемости их к использованию в реальных условиях соответствующих отраслей промышленности.

Кроме этого, по результатам экспериментальных работ показано влияние содержания пластификатора в составе ПМБ на изменение его эксплуатационных свойств, в зависимости от группового химического состава исходных битумных основ, что позволяет влиять на рецептурную себестоимость товарного вяжущего с сохранением требуемого уровня качества (эксплуатационных характеристик).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании результатов проведенных исследований показано, что вне зависимости от используемой сырьевой базы температура хрупкости битумов не имеет выраженной зависимости от температуры размягчения и глубины проникания иглы при 25 °С. При этом величина интервала пластичности зависит от температуры хрупкости в большей степени, чем от температуры размягчения.

2. Проанализирована взаимозависимость основных «классических» показателей качества битумов (регламентированных ГОСТ 22245-90, ГОСТ 33133-2014) и реологических характеристик, определяемых в соответствии с ГОСТ Р58400.1-2019 (аналога системы «Суперпэйв»). Показано, что для высокотемпературных свойств зависимость имеет выраженный линейный характер, позволяющий приближенно прогнозировать значение одного показателя от другого. В отношении низкотемпературных характеристик (температуры хрупкости и нижней предельной температуры ТДЭ) подобной четкой зависимости не выявлено.

3. Установлено, что на показатель низкотемпературной устойчивости, определяемый по методологии «Суперпэйв», значительное влияние оказывает содержание ароматических углеводородов в составе битумной основы в отличие от температуры хрупкости, значение которой определяется главным образом содержанием ПНУ и смол. Это различие обусловлено тем, что метод «Суперпэйв» учитывает термостабильность вяжущего, поскольку определяется после двух ступеней искусственного старения образца (RTFOT и PAV).

4. Проанализирована зависимость основных эксплуатационных показателей полимерно-модифицированных битумов от группового химического состава исходной битумной основы. Определены критические значения содержания групп углеводородов, обуславливающие предрасположенность получаемого ПМБ к большему проявлению тепловой

устойчивости или морозостойкости: масла - 55%, смолы - 25%, асфальтены - 20%. Содержание компонентов в соотношении с указанными критическими значениями определяет структуру вяжущего и позволяет прогнозировать эксплуатационные свойства продукта после модификации СБС-полимером.

5. На основании выявленных закономерностей разработана оригинальная система классификации битумных основ, предназначенных для приготовления модифицированных вяжущих, от группового химического состава с разделением на категории по их предпочтительному использованию на основании прогнозируемых эксплуатационных характеристик. Разработаны рекомендации по применению битумных основ для получения конкретных марок РG (ПМБ) по классификации ГОСТ Р58400.1-2019.

6. Экспериментально показано влияние количества вводимого пластификатора на изменение эксплуатационных свойств ПМБ, полученных из битумных основ с разным групповым химическим составом. Показана возможность уменьшения содержания пластификатора в составе ПМБ и снижения себестоимости его рецептуры при обеспечении заданного уровня качества.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БНД – битум нефтяной дорожный

БО - битумная основа, немодифицированное вяжущее, предназначенное для модификации

СБС – стирол-бутадиеновый блоксополимер

ПМБ – полимерно-модифицированный битум

ПБВ - полимерно-битумное вяжущее

УГ – утяжеленный гудрон

ЗСН – западносибирская нефть

ВСН – восточносибирская нефть

ВГ – вакуумный газойль

ТВГ – тяжелый вакуумный газойль

ЗВГ – затемненный вакуумный газойль

Асфальт – асфальт пропановой деасфальтизации

$V_{U_{80}}$ - вязкость условная при 80 °С

ПНУ – парафино-нафтеновые углеводороды

АУ – ароматические углеводороды

МЦА – моноциклоароматические углеводороды

БЦА – бициклоароматические углеводороды

ПЦА – полициклоароматические углеводороды

С- смолы

А – асфальтены

АСВ – асфальто-смолистые вещества

КиШ – температура размягчения по кольцу и шару, °С

P_{25} – глубина проникания иглы при 25 °С

T_{xp} - температура хрупкости

ТДЭ - температурный диапазон эксплуатации – диапазон температур, в котором битумное вяжущее способно сохранять необходимые свойства

$T_{в-ТДЭ}$ - верхняя предельная температура (верхнее значение марки PG, верхняя критическая температура, верхний предел) температурного диапазона эксплуатации

$T_{н-ТДЭ}$ - нижняя предельная температура (нижнее значение марки PG, нижняя критическая температура, нижний предел) температурного диапазона эксплуатации

$\Delta T_{в}$ – изменение верхней предельной температуры ТДЭ после модификации (разница между $T_{в-ТДЭ}$ немодифицированного и модифицированного вяжущего)

ПФО – приволжский федеральный округ

ЦФО – центральный федеральный округ

СФО – сибирский федеральный округ

РБ – республика Башкортостан

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутьин, Ю.А. О некоторых аспектах качества битумов, производимых в ОАО "Лукойл-Ухтанефтепереработка", и путях дальнейшего повышения качества дорожных битумов / Ю. А. Кутьин, Э. Г. Теляшев, Г. Н. Викторова и др. // Материалы конференции "Современное состояние процессов переработки нефти". - Уфа. - 2004. – 96 с.
2. Вильде, О. Битумная экспансия: «Газпром нефть» на мировом битумном рынке / О. Вильде // Сибирская нефть.- 2020. - №2/169. – С.42-47.
3. Кошкин А.В. Исследование влияния комплексных добавок на физико-механические свойства битумов / А.В.Кошкин // Научному прогрессу – творчество молодых. - 2021. - № 3. - С.107-108.
4. Тюкилина, П.М. Математическое моделирование состава сырья для производства нефтяных дорожных битумов из «сухих» гудронов / П. М. Тюкилина, А.А. Андреев и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2017. - №1. – С. 39-44.
5. Котов, С.В. Влияние группового углеводородного состава гудронов на кинетические закономерности их окисления в дорожный битум / С.В. Котов, С.В. Леванова, З.Р. Мадумарова, В.А. Погуляйко и др. // Нефтехимия. - 2009. – Т. 49. - № 3. - С.243-246.
6. Котов, С.В. Влияние химического состава сырья окисления на выход побочного продукта при получении окисленных битумов черного соляра / С. В. Котов, П.П. Пурьгин, З.Р. Мадумарова и др. // Нефтехимия. - 2008. - Т. 48. - № 6.- С. 459-461.
7. Сыроежко, А.М. Взаимосвязь структурно-группового состава гудронов и битумов из нефтей различной природы с их эксплуатационными параметрами / А. М. Сыроежко, О. Ю. Бегак, В. В. Федоров // Журнал прикладной химии. - 2004. – Т.77. – Вып. 4. – С. 661-669.
8. Котов, С.В. Влияние состава гудронов как сырья окисления на качественные показатели дорожных битумов / С. В. Котов, С. В. Леванова, З.

- Р. Мадумарова, В. А. Погуляйко // Нефтехимия. - 2008. - Т.48. - № 1 - С.45 – 49.
9. Фрязинов, В.В. Классификация нефтей по их пригодности для производства битумов / В. В. Фрязинов, Р. С. Ахметова // Уфа: Химия. – 1968. - Вып. 8. – 168 с.
10. Тюкилина, П.М. О проблемах производства и потребления нефтяных дорожных вяжущих материалов в Российской Федерации / П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, Нгуен Тхи Тхань Иен // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2018. - № 1. – С. 110-128.
11. Галдина, В.Д. Особенности состава и свойств битумов из тяжелой Караарнинской нефти / В. Д. Галдина // Вестник ТГАСУ. – 2010. -№ 3. - С. 148-155.
12. Гуреев, А.А. Производство дорожных битумов в России / А.А. Гуреев // Химия и технология топлив и масел. - 2009. - № 6. - С. 6-8.
13. Ахметова, Р.С., Классификация нефтей по их пригодности для производства битумов. Высокосернистые нефти и проблемы их переработки / Р. С. Ахметова, В. В. Фрязинов // Труды БашНИИНП. вып. VIII, М.: Химия. - 1968. - 296 с.
14. Грудников, И. Б. Нефтяные битумы. Процессы и технологии производства / И. Б. Грудников // Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ. - 2015. - 288 с.
15. Тюкилина, П.М. Разработки ПАО «СвНИИНП» в области дорожных битумов по межгосударственному стандарту ГОСТ 33133-2014 / П. М. Тюкилина, А. А. Андреев и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.– 2018. - №6. – С.34-39
16. Колбановская, А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов // М.: Транспорт. - 1973. - 264 с.
17. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун // М.: Химия. - 1989. - 432 с.
18. Руденская, И. М. Нефтяные битумы / И. М. Руденская // М.: Высшая школа. МАДИ. - 1964. – 40 с.

19. Hunter, R. The Shell Bitumen Handbook / R. Hunter // ICE Publishing. – 2014. - 808 p.
20. Тыщенко, В. А. Технология производства смазочных масел и спецнефтепродуктов / В. А. Тыщенко, И. А. Агафонов, А. А. Пимерзин, Н. Н. Томина // М.: URSS СамГТУ. - 2014. - 234 с.
21. Золотарев, В.А. Загадочная температура размягчения / В.А. Золотарев // Автомобильные дороги. - 2016. - № 10. - С. 75-61.
22. Галдина, В.Д. Серобитумные вяжущие: монография / В.Д. Галдина. - Омск: СибАДИ. – 2011. – 124 с.
23. Хойберг, А.Дж. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / А. Дж. Хойберг. – М.: Химия. - 1974. – 248 с.
24. Есиркепова, М.М. Химия и химические технологии. Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий / М. М. Есиркепова // [Электронный ресурс] Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова. URL: http://www.rusnauka.com/4_SND_2013/Chimia/6_128234.doc.htm (дата обращения: 10.10.2020)
25. Огородников, В.Д. ЯМР – спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей. Инструментальные методы исследования нефти / В. Д. Огородников // Новосибирск: Наука. Сиб. отд. РАН.- 1987. – С. 49-67.
26. Белоконь, Н.Ю. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов / Н. Ю. Белоконь, В. Г. Компанец, И. В. Колпаков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. - № 1. – С. 19-23.
27. Partl, M.N. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials: State-of – the-Art Report of the RILEM / M.N. Partl, H.U. Bahia, F. Canestrari // Springer. - 2013. – V. 9. – 453 p.
28. Тюкилина, П.М. Производство нефтяных дорожных вяжущих / П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, В.А. Тыщенко. – М.: Недра. - 2021. – 303 с.
29. Гохман, Л.М. Дорожный полимерасфальтобетон / Л. М. Гохман. – М.: Экон-Информ. - 2017. – 477 с.

30. Пат. 2477736 Российская Федерация, МПК C08L 95/00. Полимерно-битумное вяжущее для дорожного покрытия и способ его получения / Котов С.В., Тыщенко В.А., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Рудяк К.Б.; заявитель и патентообладатель ОАО «НК «Роснефть». - 2011115520/05, заявл. 20.04.2011; опубл. 20.03.2013, Бюл. № 8.
31. Зиновьева, Л. В. Получение высококачественных полимерно-битумных вяжущих / Л. В. Зиновьева, С. В. Котов, В. А. Погуляйко, П. М. Тюкилина, О. С. Фалина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт: научно-информационный сборник. – 2013. - № 8. - С. 34-37.
32. Андреев, А.А. Битумная основа для ПБВ, получаемого с использованием СБС-модификатора: оценка группового химического состава / А. А. Андреев, О. В. Гавриленко, П.М. Тюкилина // Материалы конференции. XXXI-я Ежегодная научная сессия международной ассоциации исследователей асфальтобетона // Москва: Техполиграфцентр.- 2019. – С.47-54.
33. Topal, A. Evaluation of the properties and microstructure of plastomeric polymer modified bitumens / A. Topal // Fuel Process Technol. – 2010.- V.91(1). – P.45-51.
34. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification / D. Lesueur // Adv Colloid Interface Sci.- 2009.-V.145(1-2). – P.42-82.
35. Pfeiffer, J.P. Asphaltic bitumen as colloid system / J.Ph. Pfeiffer, R.N.J. Saal // Journal of physical chemistry. – 1940. – V. 44. – № 2 . – P. 139 – 149.
36. Сюняев, Р.З. Коллоидные структуры асфальтенов / Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. - М.: Нефть и газ. - 1994. – 49 с.
37. Унгер, Ф.Г. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов / Ф.Г. Унгер // Томск: Сиб. Отд. АН СССР. Ин-т химии нефти. - 1986. - № 38. – 29 с.

38. Włazejowski, K. Bitumen Handbook / K. Włazejowski // ORLEN Asphalt Sp. Z.O.O., Poland.-2017.-128 p.
39. Гохман, Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС / Л.М. Гохман. - М.: ЭКОНИНФОРМ. - 2004. – 584 с.
40. Печеный, Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный. - М.: Химия. - 1990. – 256 с.
41. Котлярский, Э.В. Научно-методические основы оценки структурно-механических свойств композиционных материалов на основе органических вяжущих / Котлярский Э.В. // Строительные материалы.- 2011.- № 10.- С. 36-41.
42. Сюняев, Р.З. Нефтяные дисперсные системы: «мягкость», наноструктура, иерархия, фазовое поведение / Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева // Георесурсы.- 2012.-№ 3(45).- С. 39-40.
43. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. - М.: Химия. - 2015. – 400 с.
44. Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти / П. Г. Баннов // М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 2001. - Ч. II. - 423 с.
45. Оверин, Д. И. Разработка комплекса межгосударственных стандартов ГОСТ, регламентирующих требования и методы испытания битумов нефтяных дорожных вязких / Д. И. Оверин // Мир дорог.- 2015.- №9. – С. 53-55.
46. ГОСТ 33140-2014. Межгосударственный стандарт. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT). Введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2015 г. N 526-ст. Дата введения 2015-10-01.
47. ГОСТ 33133-2014. Межгосударственный стандарт. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие.

Технические требования. Введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2015 г. № 520-ст. Дата введения 2015-10-01.

48. Худякова, Т.С. О новых стандартных требованиях к дорожному битуму / Т.С. Худякова // Дорожная держава. - 2015.- №3. - С. 40-44.

49. Руденский, А. В. Качество битумов - один из важнейших факторов эффективности строительства и эксплуатации дорог / А. В. Руденский // Дорожники. – 2016.- №1. – С.32-34.

50. Кутьин, Ю.А. О некоторых особенностях поведения дорожных битумов в составе асфальтобетона / Ю.А. Кутьин, Ш. Х. Аминов, Э. Г. Теляшев // Материалы межотраслевого совещания «Проблемы производства и применения нефтяных битумов и композитов на битумной основе», Саратов.- 2000. – С.112-121.

51. Bahia, H.U. Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design / H.U. Bahia // NCHRP Report 459. Washington: National Academy Press.- 2001. – 95 p.

52. Porto, M. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances / P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, C. Rossi // Appl. Sci.- 2019.- №9.- P. 742; doi:10.3390/app9040742.

53. Радовский, Б.С. Суперпейв: требования к вяжущему / Б. С. Радовский // Автомобильные Дороги. - 2014. - № 6. - С. 50-61.

54. Аюпов, Д.А. Старение битум-полимерных вяжущих / Д. А. Аюпов, А. В. Мурафа, Ю. Н. Хакимуллин, В. Г. Хозин // Вестник Казанского технологического университета.- 2013.- №16(15). – С.126-129.

55. Вайсман, А. Ф. Устойчивость битумно-полимерных композиций к старению под действием повышенной температуры и кислорода воздуха / А. Ф. Вайсман, И. Н.Товкес, И. И. Маркова // Строительные материалы. - 1997.- №12.- С.33-34.

56. Тюкилина, П. М. Об эволюции нормативных требований к реологическим характеристикам / А. А. Гуреев, П. М. Тюкилина // Химия и технология топлив и масел. – 2021. - № 1. - С. 46-48.
57. Технология переработки нефти и газа. Часть 1 [Электронный ресурс] URL: <http://www.tehnoinfa.ru/pererabotkanefitiigaza/75.html> (дата обращения: 10.10.2020)
58. ГОСТ Р 58400.1-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации. Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 июня 2019 г. N 321-ст. Дата введения 2019-07-01.
59. Клеонский, И.Г. Получение нефтяного дорожного битума улучшенного качества / И.Г. Клеонский, Э.М. Игнатов // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - №12. - С. 5-6.
60. Кутьин, Ю.А. Повышение качества дорожных битумов – важнейший фактор увеличения срока службы дорожных одежд / Ю.А. Кутьин, Э.Г. Теляшев и др. // Мир нефтепродуктов. – 2004. - №2. - С. 25-29.
61. Ахметова, Р. С. Влияние природы асфальтенов на качество битумов / Р.С. Ахметова, Е. П. Глозман // Химия и технология топлив и масел. - 1974. - №7. - С. 30-32.
62. Ахметова, Р.С. Современное состояние производства и пути повышения качества битумов различного назначения: тематический обзор / Р.С. Ахметова, В.В. Фрязинов, И.А. Чернобривенко // М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 1979. - 52 с.
63. Шириязданов, Р.Р. Вариант повышения глубины переработки нефти / Р. Р. Шириязданов, У. Ш. Рысаев, С. А. Ахметов // Сборник: Нефтегазопереработка-2009. Материалы Международной научно-практической конференции. Ассоциация нефтепереработчиков и нефтехимиков. ГУП "Институт нефтехимпереработки РБ". - Уфа. - 2009. - С. 60-61.

64. Бровка, В. Н. Современное состояние производства битумов. Тематический обзор / П.Г. Баннов и др. // М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 1993. - №5. - 56 с.
65. Тюкилина, П.М. Влияние облагораживания нефтяного сырья на когезионные и деформативные свойства дорожных битумов / П. М. Тюкилина, Л. В. Зиновьева, А. Г. Егоров // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 5. – С. 13–18.
66. Гуреев, А.А. Новое в технологии производства битумных материалов / А. А. Гуреев, В. Е. Сомов, А.И. Луговской и др. // Химия и технология топлив и масел. - 2000. - №2. - С. 49-51.
67. Высоцкая, М.А. Пластификатор при производстве полимерно-битумных вяжущих – как необходимость / М. А. Высоцкая, Д. А. Кузнецов, Д. П. Литовченко, Д. В. Барковский, А.О. Ширяев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2019.- № 5. - С. 16–22.
68. Рябов, В.Г. Использование экстракта селективной очистки в качестве компонента сырьевой смеси при получении окисленного битума / В.Г. Рябов, А.Н. Нечаев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2003. - №3. - С. 18-19.
69. Вайнбендер, В.Р. Требования к гудронам для производства окисленных дорожных битумов / В. Р. Вайнбендер, В.Т.Ливенцев, Е.П. Железко и др. // Химия и технология топлив и масел. - 2003. - №4. - С. 45-47.
70. Евдокимова, Н. Г. О получении дорожных битумов в ОАО «Газпром нефтехим Салават» по схеме «окисление-компаундирование» с использованием вакуумного остатка установки висбрекинга в качестве модификатора сырья окисления / Н.Г. Евдокимова, Э.А. Ялиева // Тезисы докладов Отраслевой научно-производственной конференции, посвященной Международному году Химии. Уфа: Изд-во УГНТУ. - 2011. - С. 24-25.
71. Евдокимова, Н.Г. Некоторые особенности жидкофазного процесса окисления нефтяных остатков / Н.Г. Евдокимова, М.Ю. Булатникова, Р.Ф. Галиев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», УГНТУ - 2005.- №1. - С.13.

72. Исраилова, З.С. Влияние температуры окисления на качество битумов / З. С. Исраилова, Страхова Н.А. // Естественные и технические науки. - 2012.- №1 (57). - С. 382-384.
73. Сибгатуллина, Р.И. Влияние параметров окисления гудронов на свойства конечного битумного материала. Кинетические особенности окисления нефтяных остатков до битума / Р. И. Сибгатуллина, А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, Г. К. Бикмухаметова // Вестник технологического университета. – 2016.- Т.19, №2. – С.41-47.
74. Грудников, И.Б. О размерах окислительных аппаратов для получения битумов / И.Б. Грудников, Е.В. Ипполитов, Ю.И. Грудникова // Химия и технология топлив и масел. – 2003. - № 4. – С. 21-23.
75. Котенко, Н.П. Новые полимерно-битумные вяжущие на основе БНД 70/100 / Н. П. Котенко, Ю. С. Щерба // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки.- 2019.- № 2 (202).-С. 98-102.
76. Новиковский, А. А. Битумные вяжущие и модификаторы для увеличения срока службы дорог / А. А. Новиковский, Л. М. Гохман и др. // Дороги. Инновации в строительстве. – 2019. - №81. – С.118-130.
77. ГОСТ Р 52056-2003 «Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия». Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России №157-ст от 23.05.2003 г.
78. EN 14023-2010. Bitumen and bituminous binders - Specification framework for polymer modified bitumens. EUROPEAN STANDARD. April 2010.
79. СТО АВТОДОР 2.30-2016 «Полимерно-модифицированные битумы. Технические условия». Утвержден и введен в действие приказом ГК «Автодор» №4 от 11.01.2017г.
80. Илиополов, С.К. Органические вяжущие для дорожного строительства / С.К. Илиополов и др. // Ростов н/Д: Изд-во РГСУ.- 2003. – 428 с.
81. Norhidayah, A. H. Engineering properties of crumb rubber modified dense-graded asphalt mixtures using dry process / A. H. Norhidayah, A. A. Ali

Abdulhussein, H. M. Mohd Zul // IOP Conference Series Earth and Environmental Science.- February 2019. – P.220. Doi: 10.1088/1755-1315/220/1/012009.

82. Гуреев, А.А. Модификация нефтяных дорожных вяжущих резиновой крошкой. / А. А. Гуреев и др. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2018. - №1. - С.4-8.

83. Быстров, Н.В. Нормирование свойств модифицированных битумов / Н.В.Быстров // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.- 2018.- Т.20. - № 5. - С.198-203.

84. Худякова, Т. С. и др. Резиновая крошка в деле. Влияние комплексного модификатора "КМА" на физико-механические свойства дорожного битума / Т. С. Худякова и др. // Автомобильные дороги. - 2010. - № 7. - С. 18-24.

85. Ludwig, A.C. Plasticized Sulfur Asphalt Replacements / A.C. Ludwig // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1982. - V.21. – № 4. – P. 76-79.

86. Гохман, Л.М. Влияние эластичности органических вяжущих на накопление остаточных деформаций в бинарных смесях / Л. М. Гохман, О. В. Гавриленко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2011. - №1. - С.31-33.

87. Loeber, L. New investigation on the mechanism of polymer-bitumen interaction and their practical application for binder formulation / L. Loeber, A. Durand, G. Muller, J. Morel, O. Sutton, M. Bargiacchi // Eurasphalt & Eurobitume Congress.- 1996.- P. 4-12.

88. Polacco, G. Asphalt modification with different polyethylene-based polymers / G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna, L. Zanzotto // EurPolym J.- 2005.- V. 41. - № 12. -p.2831-2844.

89. Alatas, T. Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures / T. Alatas, M. Yilmaz // Construction and Building Materials.-2013.- V.42. – P.161-167.

90. Polymer Modified Bitumen Market By Product (Thermoplastic Elastomers, Plastomers), By Application (Road Construction, Roofing) And Segment Forecasts To 2022 : Grand View Research. – 2016. – 91 p.

91. Соломенцев, А.Б. Классификация и номенклатура модифицирующих добавок для битумов / А. Б. Соломенцев // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2008. - № 1. - С. 14-16.
92. Тарасов, Р.В. Модификация битумов полимерами / Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова, А. А. Кадомцева // Современные научные исследования и инновации.-2014.-№5.Ч.1.-[Электронный ресурс] URL: <https://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (дата обращения: 31.05.2021).
93. Ameri, M. Investigating effects of ethylene vinyl acetate and gilsonite modifiers upon performance of base bitumen using Superpave tests methodology / M. Ameri, A. Mansourian, A. H. Sheikhmotevali // Construction and Building Materials.- 2012.- Vol.36.- P.1001-1007.
94. Sengoz, B. Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen / B. Sengoz, G. Isikyakar // Construction and Building Materials.- 2008.- V. 22. - №9.- P.1897-1905.
95. Гохман, Л. М. Преимущества применения индустриального масла для полимерасфальтобетонных покрытий / Л. М. Гохман // Автомобильные дороги. - 2012. - № 1. - С. 38–44.
96. Руководство по применению комплексных органических вяжущих (КОВ), в том числе ПБВ, на основе блоксополимеров типа СБС в дорожном строительстве (введено в действие распоряжением Минтранса РФ от 11 марта 2003 г. N ОС-134-р).
97. Установка ин-лайн обработки вяжущего «Давиал ПБВ ИНЛАЙН» (установка для производства полимерно-битумного вяжущего) // [Электронный ресурс] URL: <http://davial.ru/rus/doc/43.html> (дата обращения: 08.01.2021)
98. MASSENZA. Установки ПБВ // [Электронный ресурс] URL: <https://www.massenza.ru/category/proizvodstvo/ustanovki-pbv/> (дата обращения: 08.01.2021)

99. ПБВ – модифицированный битум / MARINI - FAYAT GROUP // [Электронный ресурс] URL: <https://marini.fayat.com/ru/taxonomy/term/16> (дата обращения: 08.01.2021).
100. Пат. 2296142 Российская Федерация, МПК С08L 75/04. Способ модификации битума / Митюшина С.А., Петров В.Г.; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова». – 2005117750/04, заявл. 08.06.2005; опубл. 27.03.2007 Бюл. № 9.
101. Пат. 2529552 Российская Федерация, МПК С08L 95/00. Способ получения битумно-каучукового вяжущего / Шарыпов В.И., Кеменев Н.В. и др.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН. - 2013120457/05, заявл. 30.04.2013; опубл. 27.09.2014 Бюл. № 27.
102. Пат. 2158742 Российская Федерация, МПК С08L 95/00. Полимерный модификатор битума / Раков К.В., Суворова А.И. и др.; заявитель Шеломенцев В.А., патентообладатель Раков К.В. – 99115693/04, заявл. 19.07.1999; опубл. 10.11.2000 Бюл. № 31.
103. Lui, S. Analysis and application of relationships between low-temperature rheological performance parameters of asphalt binders / S. Lui, W. Cao, S. Shang, etc. // *Construction and Building Materials*. – 2010. – V. 24. – P. 471-478.
104. Rozeveld, S. J. Network morphology of straight and polymer modified asphalt cements / S. J. Rozeveld, E. E. Shin, A. Bhurke, L. France, L. T. Drzal // *Transportation research board, Washington D. C.*- 1997.- V.16 – P.12-17.
105. Методические рекомендации по контролю качества полимерасфальтобетонных покрытий с применением полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) на основе СБС". Росавтодор. М., 2003 г. Введены в действие распоряжением Минтранса России от 10.10.2003 г. № ОС-888-р.
106. ГОСТ Р58400.2-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом уровней эксплуатационных транспортных нагрузок. Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 июня 2019 г. N 322-ст. Дата введения 2019-07-01.

107. Кутьин, Ю.А. Из опыта разработки региональных стандартов на дорожные битумы и полимербитумные вяжущие, на асфальтобетон и полимерасфальтобетон / Ю. А. Кутьин, Э. Г. Теляшев // Мир нефтепродуктов. – 2016. - № 4. – С. 37-42.
108. ГОСТ Р58400.3-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Порядок определения марки. Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 июня 2019 г. № 345-ст. Дата введения 2019-07-01.
109. ГОСТ 33141-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температур вспышки. Метод с применением открытого тигля Кливленда. Введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2015 г. № 527-ст. Дата введения 2015-10-01.
110. ГОСТ 33137-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения динамической вязкости ротационным вискозиметром. Введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2015 г. № 523-ст. Дата введения 2015-10-01.
111. ГОСТ Р58400.10-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения свойств с использованием динамического сдвигового реометра (DSR). Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 июня 2019 г. № 324-ст. Дата введения 2019-07-01.
112. ГОСТ Р58400.5-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод старения под действием давления и температуры (PAV). Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 июня 2019 г. № 304-ст. Дата введения 2019-07-01.

113. ГОСТ Р58400.8-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения жесткости и ползучести битума при отрицательных температурах с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR). Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 июня 2019 г. № 307-ст. Дата введения 2019-07-01.
114. ГОСТ Р58400.9-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения низкотемпературных свойств с использованием динамического сдвигового реометра (DSR). Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 июня 2019 г. № 323-ст. Дата введения 2019-07-01.
115. ГОСТ Р58400.11-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения температуры растрескивания при помощи устройства ABCD. Утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 июня 2019 г. № 308-ст. Дата введения 2019-07-01.
116. Золотарев, В.А. Битумы, модифицированные полимерами и асфальтополимербетоны / В.А. Золотарев // Дорожная техника – 2009.- №1-с.16-23.
117. ГОСТ 22245-90 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 12.02.90 № 191. Дата введения 01.01.1991.
118. Киндеев, О.Н. Влияние вида пластификатора на свойства битума и полимерно-битумных вяжущих / О. Н. Киндеев, М. А. Высоцкая, С.Ю. Шеховцова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2016. - №1. - С. 26–31.
119. Тюкилина, П.М. Закономерности влияния состава пластификатора на эластичность и когезионную прочность полимерно-битумных вяжущих / П. М. Тюкилина, А. А. Гуреев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018. – № 2. – С. 12-16.

120. Тюкилина, П.М. Регулирование реологических свойств дисперсных систем для обеспечения современных требований к нефтяным дорожным битумам / П. М. Тюкилина, А. А. Андреев и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2019. - №2. – С.20-26.
121. McNally, T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization / T. McNally // U.K.: Woodhead Publishing Limited. - 2011. - 424 p.
122. Polacco, G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility / G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi, G. Stastna // Advances in Colloid and Interface Science. - 2015.-V.224.-P.72-112. doi:10.1016/j.cis.2015.07.010.
123. Худякова, Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т. С. Худякова, А.Ф. Масюк // Каталог-справочник "Дорожная Техника – 2003". - С. 171-174.
124. Тарасов, Р.В. Модификация битумов полимерами / Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова, А. А. Кадомцева // Современные научные исследования и инновации.-2014.-№5.Ч.1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687> (дата обращения: 11.01.2021).
125. Аюпов, Д.А. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д. А. Аюпов, Л. И. Потапова, А. В. Мурафа и др. // Известия Казанского Государственного Архитектурно-строительного университета. – 2011. - №1 (15) – С.140-146.
126. Аминов, Ш. Х. Современные битумные вяжущие и асфальтобетоны на их основе / Ш. Х. Аминов, Ю. А. Кутьин, И. Б. Струговец, Э. Г. Теляшев. - Санкт-Петербург: Недра. - 2007. – 333 с.
127. Калинин, В. В. Полимерная модификация битумов (I часть) / В. В. Калинин, Т. С. Худякова, А.Ф. Масюк // [Электронный ресурс]. URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2591 (дата обращения: 31.05.2021).
128. Меркулов, С. А. Сравнительный анализ физико-механических показателей дорожного битума, модифицированного полимерами / С. А.

- Меркулов, В. А. Фролов, П. В. Козлов. // Молодой ученый. - 2014. - № 3 (62). - С. 328-329.
129. Porto, M. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances / P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, C.O. Rossi // Appl. Sci. -2019. -V.9-№4.- P. 742; doi:10.3390/app9040742.
130. Hassan, Z. Investigation of blending conditions effect on GTR dissolution and rheological properties of rubberized binders / Z. Hassan, A. Amini, A. Goli // Construction and Building Materials.-2020.-V.242. Doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117828.
131. Житов, Р.Г. Битумно-резиновые композиционные связующие для производства асфальтобетонов / Р.Г. Житов, В.Н. Кижняев, В. В. Алексеенко, А.И. Смирнов // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84. - №11. - С. 1898-1902.
132. Стабников, Н. В. Асфальтополимербетонные облицовки северных гидротехнических сооружений. / Н. В. Стабников // Л.: Стройиздат: Ленингр. отд-ние. - 1980. - 176 с.
133. Немеау, G. Contribution a' Le'tude physicomecanique de melanges de bitumes routiers et de polymers elasto thermoplastiques / G. Nemeau, M. Druon // Bulletin des Liaison des Laboratoires des Pontset Chaussees. - 1976. - P. 121-129.
134. Кисина, А. М. Полимербитумные кровельные и гидроизоляционные материалы / А. М. Кисина, В. И. Куценко. - Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1983. - 134 с.
135. Котов, С.В. Дорожные битумы с модифицирующими добавками / С. В. Котов, Г. В. Тимофеева, С. В. Ливанова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 3.– С. 52–53.
136. Behnood A. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA) / A. Behnood, J. Olek // Construction and Building Materials. -2017.- 151 - p.464–478.

137. Shivokhin, M. Rheological behaviour of polymer-modified bituminous mastics: a comparative analysis between physical and chemical modification / M.Shivokhin, M. Garcia-Morales, P. Partal, A.A. Cuadri, C. Gallegos // Construction and Building Materials.- 2012.-V.27(1).-P.34-40.
138. Золотарев, В.А. Реологические свойства асфальтобетонов на основе битумов с большим содержанием полимера / В.А. Золотарев, А.С. Лапченко // Наука и техника в дорожной отрасли. - 2009. - №3. - С. 23-27.
139. Bukowski, A. Untersuchungen zur Herstellung von Bitumen-Polyurethan-Gemischen / A. Bukowski, I.Gretkiwicz // Plaster and Kautschuk. -1981. - Bd. 28. - № 2. - P. 86-88.
140. Gundermann, F. Grundsätze für die Vergütung von Bitumen mit Elastomeren / F. Gundermann // Bitumen-Teere-Asph.- Peche und verwandte Stoffe. - 1970. - Bd.21. - P. 513-518.
141. Бутадиен-стирольные термоэластопласты. Сибур. [Электронный ресурс] URL: <https://clients.sibur.ru/upload/tech/1> (дата обращения: 10.10.2020)
142. Виноградов, О.В. Лабораторная установка для хроматографического анализа «Градиент-М» конструкции ИНХП РБ. Методика определения группового состава нефтепродуктов, выкипающих выше 300 °С / О.В. Виноградов // Уфа.- 2009.-12 с.
143. Паршукова, О.Р. Исследование зависимости температурного диапазона эксплуатации дорожных битумов от группового химического состава сырья / О. Р. Паршукова, А. А. Андреев, П. М. Тюкилина // Материалы конференции. Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка». Москва. РГУ им.И.М.Губкина. - 2019. - С.85-86.
144. Андреев, А.А. Опыт разработки и внедрения технологий производства дорожных битумов по ГОСТ 33133-2014 на предприятиях ПАО «НК «РОСНЕФТЬ» / А. А. Андреев, П. М. Тюкилина, В.А. Тыщенко // Материалы конференции. Научно-практическая конференция «Актуальные задачи

нефтегазохимического комплекса. Добыча и переработка». Москва. РГУ им.И.М.Губкина. - 2019. - С.10-12.

145. Паршукова, О.Р. Исследование корреляций свойств нефтяных дорожных битумов по методологии Суперпейв / О. Р. Паршукова, А. Г.Егоров, А. А. Андреев и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2020. - №11. – С.9-16.

146. Паршукова, О.Р. Применение параметра долговечности для оценки потери релаксационных свойств дорожных битумов / О. Р. Паршукова, П. М. Тюкилина, А. А. Андреев, А.Г. Егоров // Материалы конференции. Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса». Москва. РГУ им. И.М.Губкина. – 2020. - С.23-24.

147. Тюкилина, П.М. Комплексная физико-химическая модификация нефтяных дорожных вяжущих / П. М. Тюкилина, В. В. Поздняков, А. А. Андреев, А.Г. Егоров // Башкирский химический журнал. – 2021. - № 4. - с. 83-94.

148. Khodaii, A. Evaluation of permanent deformation of unmodified and SBS modified asphalt mixtures using dynamic creep test / A. Khodaii, A. Mehrara // Construction and Building Materials.- 2009.-V.23(7).- P.86-92.

Приложение



ПЕРВЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРОФЕССОРА ПО НР
И. В. НЕНАШЕВ
2021 г.

АКТ

использования в учебном процессе материалов кандидатской диссертации
«Прогнозирование свойств СБС-модифицированных битумных вяжущих в
зависимости от качества битумной основы, полученной на различных НПЗ»
Андреева Алексея Анатольевича

«15» 06 2021 г.

г. Самара

Комиссия в составе:

председателя	Начальник учебного управления	Е.А. Алонцева
и членов	Заведующий кафедрой «Химическая технология	
комиссии	переработки нефти и газа»	В.А. Тыщенко
	Доцент кафедры «Химическая технология переработки	
	нефти и газа»	Н.М. Максимов

составила настоящий акт о нижеследующем:

1. Материалы кандидатской диссертации «Прогнозирование свойств СБС-модифицированных битумных вяжущих в зависимости от качества битумной основы, полученной на различных НПЗ» Андреева А.А. используются при изучении дисциплин «Технология производства смазочных масел и специальных продуктов» (направление подготовки 18.03.01 «Химическая технология», профиль «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов») и «Технология проектирования предприятий нефтепереработки и нефтехимии» (18.04.01 «Химическая технология», профиль «Интенсификация процессов нефтепереработки и нефтехимии»), в лекционных курсах, на практических занятиях, а так же при выполнении выпускных квалификационных работ.

Начальник учебного управления

Е.А. Алонцева

Заведующий кафедрой «Химическая технология
переработки нефти и газа»

В.А. Тыщенко

Доцент кафедры «Химическая технология
переработки нефти и газа»

Н.М. Максимов